

PGS.TS. CAO CỰ GIÁC

Bồi Dưỡng Học Sinh Giỏi

HÓA HỌC

11

Tài liệu dành cho :

- Học sinh giỏi và chuyên hoá
- Sinh viên sư phạm hoá học
- Giáo viên dạy bồi dưỡng học sinh giỏi hoá học



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

PGS.TS. CAO CỰ GIÁC

Bồi Dưỡng Học Sinh Giỏi HÓA HỌC

Tài liệu dành cho :

- Học sinh giỏi và chuyên hoá
- Sinh viên sư phạm hoá học
- Giáo viên dạy bồi dưỡng học sinh giỏi hoá học



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Lời nói đầu

Kì thi Olympic hóa học Quốc tế (IChO – International Chemistry Olympiad) lần thứ 46 sẽ được tổ chức ở Hà Nội, Việt Nam vào năm 2014. Đây chính là cơ hội để chúng ta khẳng định tài năng của học sinh Việt Nam trên chính trường Quốc tế. Bên cạnh đó, các kì thi học sinh giỏi cấp quận (huyện), thành phố (tỉnh), quốc gia luôn là cơ hội của các em học sinh cấp trung học phổ thông thử sức và chứng tỏ khả năng linh hoạt cũng như xử lí các kiến thức chuyên sâu một cách hoàn chỉnh nhất.

Để có thêm tài liệu ôn tập cho các em học sinh đang tham gia các đội tuyển bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học các cấp cũng như các em đang học tập ở các lớp chuyên hóa, chúng tôi biên soạn bộ sách “Bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học” lần lượt dành cho các lớp 10, 11, 12 theo chương trình THPT. Nội dung của bộ sách được viết dựa trên bài giảng “Bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học” mà tác giả đã trực tiếp tham gia bồi dưỡng cho các đội tuyển học sinh giỏi ở một số trường chuyên trong nhiều năm qua.

Tác giả sẽ hết sức biết ơn và mong muốn tiếp tục nhận được nhiều ý kiến đóng góp, xây dựng từ phía bạn đọc để chất lượng bộ sách ngày càng được nâng cao.

Tác giả

PSG. TS. Cao Cự Giác

Nhà sách Khang Việt xin trân trọng giới thiệu tới Quý độc giả và xin lắng nghe mọi ý kiến đóng góp, để cuốn sách ngày càng hay hơn, bổ ích hơn. Thư xin gửi về:

Cty TNHH Một Thành Viên – Dịch Vụ Văn Hóa Khang Việt

71, Đinh Tiên Hoàng, P. Đakao, Quận 1, TP. HCM

Tel: (08) 39115694 – 39111969 – 39111968 – 39105797 – Fax: (08) 39110880

Hoặc Email: khangvietbookstore@yahoo.com.vn

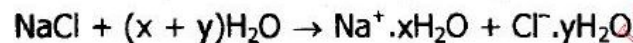
Chuyên đề 1: DUNG DỊCH ĐIỆN LI

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

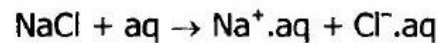
1. Sự điện li là quá trình phân li chất điện li thành các ion dưới tác dụng của phân tử dung môi (H_2O) lưỡng cực hoặc khi chất điện li nóng chảy dưới tác dụng của nhiệt.

- Các ion dương gọi là **cation** và các ion âm gọi là **anion**.
- Dung dịch chất điện li dẫn điện tốt vì trong dung dịch điện li tồn tại các ion là các phần tử tích điện.
- Quá trình điện li biểu diễn bằng phương trình gọi là **phương trình điện li**.

Ví dụ: Khi hòa tan NaCl vào nước có phương trình điện li:



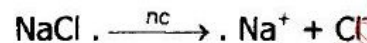
(x, y là một lượng nước không xác định, kí hiệu là aq)



Trong chương trình phổ thông, để đơn giản có thể bỏ qua các phân tử nước trong phương trình điện li, viết gọn là:



Khi chất điện li nóng chảy (nc) ta cũng có phương trình điện li:

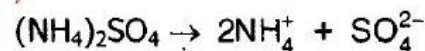
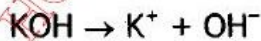


(Trường hợp này xét trong phần điện phân nóng chảy).

2. Phân loại chất điện li

- **Chất điện li mạnh** là những chất trong dung dịch nước điện li hoàn toàn thành các ion, quá trình điện li là quá trình một chiều (trong phương trình điện li dùng dấu mũi tên một chiều $\rightarrow$).

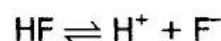
Ví dụ:

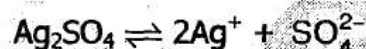
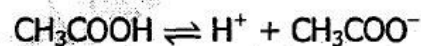


Các chất điện li mạnh bao gồm:

- Các axit mạnh: $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , ...
- Các bazơ mạnh: $NaOH$, KOH , $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, ...
- Các muối tan: $NaCl$, KNO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, CH_3COONH_4 , ...

- **Chất điện li yếu** là những chất trong dung dịch nước chỉ điện li một phần thành các ion còn phần lớn tồn tại ở dạng phân tử. Quá trình điện li là quá trình thuận nghịch (trong phương trình điện li dùng dấu mũi tên hai chiều $\rightleftharpoons$). Ví dụ:





Các chất điện li yếu bao gồm:

- Các axit yếu: RCOOH , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2S , HF , ...
- Các bazơ yếu: NH_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ...
- Nước: H_2O
- Các muối ít tan: Ag_2SO_4 , CaSO_4 , BaCO_3 , ...

Chú ý: Sự phân loại các chất điện li mạnh và yếu chỉ có tính chất tương đối vì độ điện li của một chất điện li còn phụ thuộc vào nồng độ. Một chất điện li yếu có thể phân li gần như hoàn toàn ở nồng độ rất loãng.

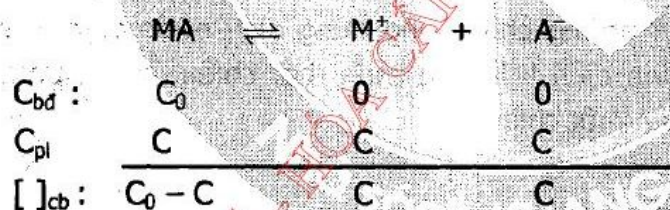
• **Chất không điện li** là những chất khi tan vào nước hoàn toàn không điện li thành các ion (mặc dầu có thể tan hoàn toàn trong nước nhưng đơn vị nhỏ nhất vẫn là phân tử mà không phải ion).

Các chất không điện li bao gồm:

- Chất rắn: glucozơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, đường $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, ...
- Chất lỏng: CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ...
- Chất khí: N_2 , O_2 , CH_4 , ...

3. Độ điện li α

Độ điện li α cho biết phần trăm chất tan phân li thành các ion và được biểu diễn bằng tỉ số nồng độ mol của phần chất tan phân li thành ion (C) và nồng độ ban đầu của một chất điện li (C_0):



$$\text{Vì Ta có: } \alpha = \frac{C}{C_0} = \frac{[\text{M}^+]}{C_0} = \frac{[\text{A}^-]}{C_0} \quad (1.1)$$

- Nếu $C = 0 \rightarrow \alpha = 0 \rightarrow$ chất MA không điện li
- Nếu $C = C_0 \rightarrow \alpha = 1 \rightarrow$ chất MA điện li hoàn toàn.

Theo quy ước:

Chất điện li	Yếu	Trung bình	Mạnh
Độ điện li	$0 < \alpha \leq 0,03$	$0,03 < \alpha < 0,3$	$0,3 \leq \alpha \leq 1$
Sự phân li ion	Rất ít	Một phần	Gần hoàn toàn

Theo (1.1) nhận thấy: α phụ thuộc vào bản chất của chất tan, nhiệt độ và nồng độ của dung dịch (C_0 càng nhỏ thì α càng lớn).

4. Hằng số điện li (hằng số cân bằng) K

• Để đánh giá khả năng phân li của một chất, ngoài độ điện li α người ta còn dùng hằng số điện li (hay hằng số cân bằng) K được định nghĩa theo công thức:



$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} \text{ và } pK = -\lg K \quad (1.2)$$

Trong đó: $[M^+]$, $[A^-]$ và $[MA]$ nồng độ mol của ion và phân tử MA còn lại tại thời điểm cân bằng.

• Đối với một chất tan nhất định thì K là một hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của dung môi.

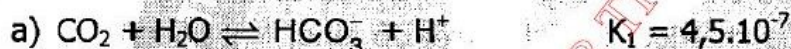
– Nếu MA là axit $\rightarrow$ K gọi là hằng số axit, kí hiệu là K_a (hoặc pK_a).

– Nếu MA là bazơ $\rightarrow$ K gọi là hằng số bazơ, kí hiệu là K_b (hoặc pK_b).

• Một chất điện li càng mạnh thì K càng lớn và pK càng nhỏ.

• Đối với chất điện li yếu phân li nhiều nấc thì mỗi nấc có một hằng số điện li riêng và thông thường nấc sau yếu hơn nấc trước khoảng từ 10^4 đến 10^5 lần.

Một số ví dụ:



• Khi tính đến nồng độ mol của ion trong dung dịch, để đơn giản, người ta quy ước chỉ xét đến những quá trình điện li mạnh và bỏ qua các quá trình điện li yếu.

• Từ (1.1) và (1.2) ta có công thức liên hệ giữa α và K:

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_0 \quad (1.3)$$

khí $\alpha < 0,1$ thì có thể coi $1 - \alpha \approx 1$ và (1.3) trở thành:

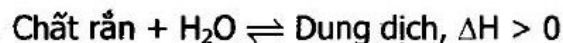
$$K = \alpha^2 \cdot C_0 \text{ hay } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} \quad (1.4)$$

5. Độ tan (S)

• Độ tan của một chất là số gam chất đó hòa tan tối đa trong 100 gam nước (dung môi) ở một nhiệt độ nhất định:

$$S = \frac{m_t}{m_{dm}} \cdot 100 \quad (1.5)$$

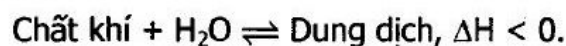
• Với hầu hết các chất rắn, quá trình hòa tan vào nước là thu nhiệt:



→ Khi t° tăng, cân bằng chuyển dịch sang phải → độ tan chất rắn tăng.

→ *S_{rắn} tăng khi t° tăng*

• Với hầu hết các chất khí, quá trình hòa tan vào nước là quá trình tỏa nhiệt và giảm áp suất:



→ Khi t° giảm hoặc áp suất tăng cân bằng chuyển dịch sang phải

→ Độ tan của chất khí tăng.

→ *S_{khí} tăng khi t° giảm và áp suất tăng*

Chú ý: Sự hòa tan của chất khí trong dung môi hữu cơ thường là quá trình thu nhiệt do đó độ tan của chất khí tăng khi nhiệt độ tăng. Một số chất rắn như CaO, KOH, NaOH, ... khi hòa tan vào nước lại tỏa nhiệt mạnh do đó độ tan sẽ tăng khi nhiệt độ giảm (xét chuyển dịch cân bằng).

• Sự hòa tan một chất rắn vào một chất lỏng gồm hai quá trình:

– Phá vỡ mạng lưới tinh thể hoặc tách thành các phần tử riêng biệt. Quá trình này đòi hỏi cung cấp năng lượng tức là thu nhiệt ($\Delta H_1 > 0$).

– Hydrat hóa các phân tử hoặc ion đã tách ra. Quá trình này giải phóng năng lượng tức là tỏa nhiệt ($\Delta H_2 < 0$).

Như vậy, tùy theo ΔH_1 hoặc ΔH_2 lớn hơn mà quá trình hòa tan chất rắn là thu nhiệt hay tỏa nhiệt.

• Theo quy ước, ở 25°C nếu:

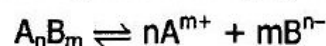
$S \leq 0,01 \text{ g/100g H}_2\text{O} \rightarrow$ chất không tan

$0,01 < S \leq 1,00 \rightarrow$ chất ít tan.

$S > 1,00 \rightarrow$ chất dễ tan hoặc tan nhiều.

6. Tính số tan (T)

• Giả sử chất điện li ít tan A_nB_m trong nước có cân bằng:



Khi đó tích số tan được định nghĩa theo công thức:

$$T_{A_nB_m} = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m \quad (1.6)$$

→ Giá trị T càng bé thì chất điện li càng ít tan và ngược lại. Trong biểu thức (1.6), các nồng độ ion đều biểu diễn theo mol.l^{-1} .

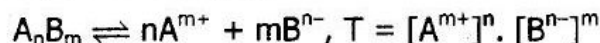
- Giá trị T là hằng số ở một nhiệt độ xác định với một chất xác định.
- Nếu độ tan của A_nB_m trong nước ở một nhiệt độ nào đó là S (mol/l) thì ta có:

$$\begin{array}{rcccl}
 A_nB_m & \rightleftharpoons & nA^{m+} & + & mB^{n-} \\
 S & & nS & & mS \\
 \rightarrow T = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} \\
 \rightarrow T = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} & & & & (1.7)
 \end{array}$$

Dựa vào (1.7) có thể tích được tích số tan T theo độ tan S (mol/l) và ngược lại.

7. Xác định điều kiện kết tủa và hòa tan kết tủa chất điện li ít tan

Xét chất điện li ít tan A_nB_m :

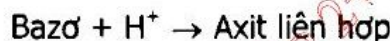


Giả sử trong một dung dịch có tích số nồng độ các ion A^{m+} và B^{n-} là $Q = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$. Khi đó:

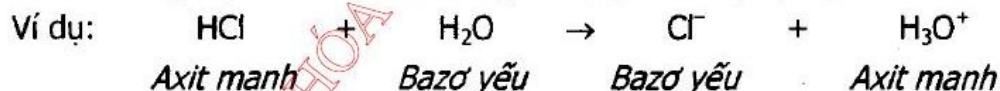
- Nếu $Q < T \rightarrow$ kết tủa A_nB_m bị hòa tan.
- Nếu $Q > T \rightarrow$ kết tủa A_nB_m xuất hiện.
- Nếu $Q = T \rightarrow$ kết tủa A_nB_m cân bằng với các ion trong dung dịch.

8. Thuyết axit – bazơ của Bronsted – Lowry

- Axit là tiểu phân (phân tử hoặc ion) có khả năng cho proton H^+ để biến thành bazơ liên hợp.
- Bazơ là tiểu phân (phân tử hoặc ion) có khả năng nhận proton H^+ để biến thành axit liên hợp.



Quan hệ giữa axit/bazơ liên hợp và bazơ/axit liên hợp là quan hệ bập bênh:
axit càng mạnh thì bazơ liên hợp càng yếu và ngược lại.



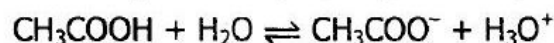
Trong phản ứng này có 2 cặp axit/bazơ liên hợp là HCl/Cl^- và H_3O^+/H_2O vì HCl là axit rất mạnh nên Cl^- là bazơ rất yếu (yếu đến nỗi không thể hiện tính bazơ, Cl^- được coi là ion trung tính). Do đó phản ứng không thể xảy ra theo chiều ngược lại.

Các phản ứng *cho – nhận proton* được gọi là *phản ứng axit – bazơ*.

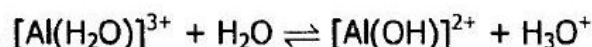
Từ định nghĩa axit – bazơ ở trên ta suy ra:

- *Axit có thể là:*

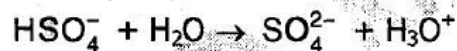
– Phân tử trung hòa: $HCl, H_2SO_4, RCOOH, \dots$



– Cation: $NH_4^+, H_3O^+, [Al(H_2O)]^{3+}, [Fe(H_2O)]^{3+}, \dots$

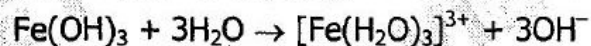
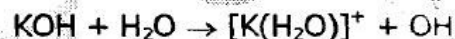


– Anion: HSO_4^-

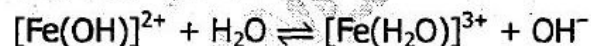


• Bazơ có thể là:

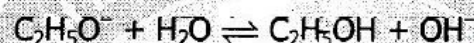
– Phân tử trung hòa: KOH , Ca(OH)_2 , Fe(OH)_3 , NH_3 , RNH_2 , ...



– Cation: $[\text{Al(OH)}]^{2+}$, $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$, ...



– Anion: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, ...



• **Chất lưỡng tính** là chất vừa có khả năng nhường và nhận proton (vừa thể hiện tính axit và tính bazơ), bao gồm:

– Phân tử trung hòa: Al_2O_3 , ZnO , PbO , Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Cr(OH)_3 , H_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$, ...



– Anion: HCO_3^- , HS^- , HSO_3^- , H_2PO_4^- , ...



• **Chất trung tính** là chất không có khả năng nhường và nhận proton, bao gồm:

– Cation kim loại mạnh: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...

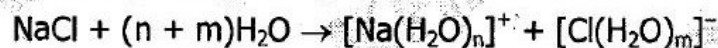
– Anion gốc axit mạnh: SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , ...

– Phân tử trung hòa: Na_2SO_4 , KCl , $\text{Ca(NO}_3)_2$, ...

9. Muối và sự thủy phân của muối

Muối là sản phẩm của sự trung hòa một axit bằng một bazơ. Khi hòa tan muối vào nước thì muối sẽ phân li thành các ion bị hydrat hóa:

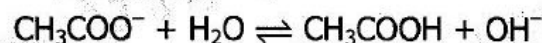
• Nếu ion của muối là những anion và cation trung tính (muối tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh) thì quá trình phân li chỉ dừng lại ở các ion bị hydrat hóa và có pH của dung dịch không đổi ($\text{pH} = 7$):



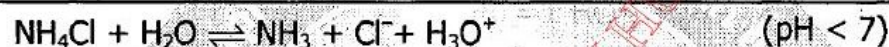
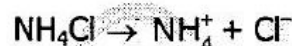
hay đơn giản: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

• Nếu ion của muối là những anion và cation axit, bazơ hoặc lưỡng tính thì chúng sẽ tương tác với dung môi nước (H_2O) để tạo ra sản phẩm có chứa chất kết tủa, bay hơi hoặc điện li yếu. Quá trình này gọi là sự thủy phân của muối. Trong các trường hợp này pH của dung dịch sẽ thay đổi. Từ đó ta thấy chỉ có các loại muối sau đây mới bị thủy phân:

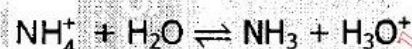
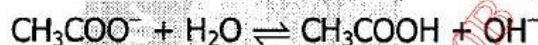
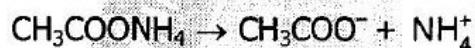
– Muối của axit yếu và bazơ mạnh:



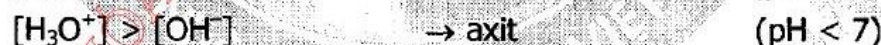
– Muối của axit mạnh và bazơ yếu:



– Muối của axit yếu và bazơ yếu:



Trong trường hợp này để kết luận pH của môi trường ta phải dựa vào các hằng số K_a , K_b của hai phản ứng trên, nếu:



Chú ý: Đặc điểm của phản ứng thủy phân muối là

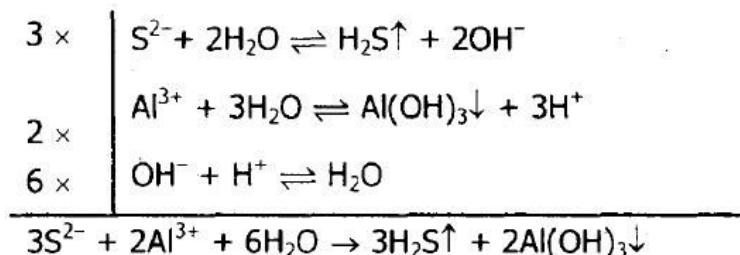
– Có tính chất thuận nghịch nên có thể áp dụng nguyên lý chuyển dịch cân bằng.

– Chỉ có gốc axit yếu và bazơ yếu trong muối mới bị thủy phân. Axit càng yếu, bazơ càng yếu thì muối bị thủy phân càng mạnh.

– Khi tăng nhiệt độ thì tốc độ thủy phân tăng lên.

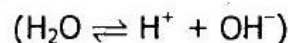
– Nếu hòa tan một muối có gốc axit yếu và một muối có gốc bazơ yếu vào cùng một dung dịch thì sự thủy phân muối tăng cường lẫn nhau và có thể bị thủy phân hoàn toàn.

Ví dụ: Khi trộn lẫn dung dịch Na_2S với dung dịch $Al(NO_3)_3$ làm xuất hiện kết tủa $Al(OH)_3$ và khí H_2S theo phản ứng:



10. Tích số ion của nước

- Nước là chất điện li yếu: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$



- Tích số nồng độ các ion H^+ và OH^- trong nước nguyên chất hoặc trong dung dịch không quá đặc ở mỗi nhiệt độ là một hằng số gọi là tích số ion của nước, kí hiệu K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

- Ở 25°C ta có: $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$

(1.8)

Từ (1.8) suy ra:

- Môi trường axit: $[H^+] > [OH^-]$ và $[H^+] > 10^{-7}M$
- Môi trường bazơ: $[H^+] < [OH^-]$ và $[H^+] < 10^{-7}M$
- Môi trường trung tính: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$.

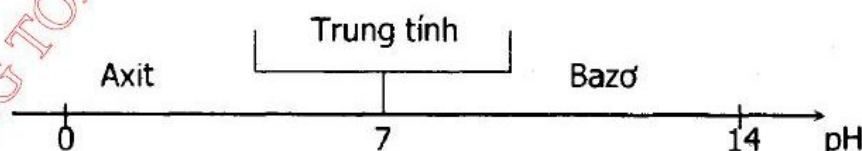
11. pH của dung dịch

- pH là chỉ số đánh giá mức độ axit hay bazơ của một dung dịch có nồng độ nhỏ hơn 0,1M

- Công thức tính: $pH = -\lg[H^+]$ (1.9)
- Dung dịch có pH càng nhỏ $\rightarrow [H^+]$ càng lớn $\rightarrow$ dung dịch có tính axit càng mạnh.
- Dung dịch có pH càng lớn $\rightarrow [H^+]$ càng nhỏ $\rightarrow$ dung dịch có tính axit càng yếu.
- Nếu $pH = a \rightarrow [H^+] = 10^{-a}M$
- Logarit hóa hai vế của (1.8) ta có trong một dung dịch:

$$pH + pOH = 14 \quad (1.10)$$

Từ (1.10) suy ra thang pH:



12. Cách tính pH của dung dịch axit, bazơ, muối và dung dịch đệm

a) Tính pH của dung dịch axit mạnh

- Các axit mạnh thường gặp đều là đơn axit như HNO_3 , HCl , HBr , HI , $HClO_4$, $HSCN$, ... trừ axit H_2SO_4 là điaxit có $K_1 = \infty$ và $K_2 = 1.10^{-2}$.
- Giả sử dung dịch axit mạnh HA có nồng độ ban đầu là C_A

Trong dung dịch, xét một cách đơn giản, có hai quá trình sau:



Áp dụng định luật bảo toàn điện tích ta có: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ (c)

Thay $[\text{A}^-] = C_A$ và $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ vào (c) ta có phương trình bậc hai theo $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + C_A \Leftrightarrow [\text{H}^+]^2 - C_A[\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (1.11)$$

• Phương trình (1.11) là phương trình tổng quát để tính nồng độ cân bằng ion H^+ của bất kì dung dịch đơn axit mạnh nào. Tuy nhiên, trong thực tế có thể đơn giản hóa phương trình (1.11) trong những điều kiện sau:

– Nếu $C_A \geq 10^{-6}\text{M}$, ta có thể bỏ qua $[\text{OH}^-]$ cạnh C_A trong phương trình (c) và có:

$$[\text{H}^+] = C_A \rightarrow \text{pH} = -\lg C_A \quad (1.12)$$

Ví dụ ở 25°C có $C_A = 10^{-6}\text{M}$ ta bỏ qua $[\text{OH}^-]$ cạnh C_A và tính pH theo (1.12) ta

có $\text{pH} = -\lg 10^{-6} = 6$. Khi đó $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}\text{M}$, chứng tỏ việc bỏ qua

$[\text{OH}^-]$ là hợp lí vì sai số chỉ bằng: $\frac{10^{-8}}{10^{-6}} \cdot 100 = 1\%$

– Nếu $10^{-8}\text{M} < C_A < 10^{-6}\text{M}$ thì phải giải phương trình bậc hai (1.11) để tìm $[\text{H}^+]$ vì trong trường hợp này không thể bỏ qua $[\text{OH}^-]$ cạnh C_A , nghĩa là phải xét đến sự phân li của H_2O .

Ví dụ ở 25°C có $C_A = 10^{-7}\text{M}$ thì phải giải phương trình bậc hai:

$$[\text{H}^+]^2 - 10^{-7}[\text{H}^+] - 10^{-14} = 0 \rightarrow [\text{H}^+] = 1,26 \cdot 10^{-7}\text{M} \rightarrow \text{pH} = 6,89.$$

– Nếu $C_A \leq 10^{-8}\text{M}$ thì có thể bỏ qua C_A cạnh $[\text{OH}^-]$ và coi $\text{pH} = 7$, nghĩa là nồng độ $[\text{H}^+]$ do axit phân li là không đáng kể so với $[\text{H}^+]$ do H_2O phân li.

b) Tính pH của dung dịch bazơ mạnh

• Giả sử có dung dịch bazơ mạnh (KOH, NaOH) có nồng độ ban đầu C_B . Trong dung dịch, xét một cách đơn giản, có hai quá trình sau:



Áp dụng định luật bảo toàn điện tích ta có:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (\text{c})$$

Thay $[\text{Na}^+] = C_B$ và $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ vào (c) ta có phương trình bậc hai theo $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+]^2 + C_B[\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (1.13)$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• Phương trình (1.13) là phương trình tổng quát để tính nồng độ cân bằng ion $[H^+]$ trong bất kì dung dịch đơn bazơ mạnh nào. Tương tự như đối với dung dịch đơn axit mạnh, trong nhiều trường hợp ta không phải giải phương trình (1.13) khi tính pH của dung dịch bazơ mạnh. Xét 3 trường hợp sau:

– Nếu $C_B \geq 10^{-6}M$, ta có thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh C_B và có:

$$[OH^-] = C_B \rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{C_B} \Leftrightarrow pH = pK_w + \lg C_B \quad (1.14)$$

Ví dụ ở $25^\circ C$ có $C_B = 10^{-5}M$ thì: $pH = 14 + \lg 10^{-5} = 14 - 5 = 9$

– Nếu $10^{-8}M < C_B < 10^{-6}M$ thì phải giải phương trình (1.13) để tìm $[H^+]$ vì trong trường hợp này không thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh C_B .

Ví dụ $C_B = 10^{-7}M$ thì giải phương trình bậc hai:

$$[H^+]^2 + 10^{-7}[H^+] - 10^{-14} = 0 \rightarrow [H^+] = 6,18 \cdot 10^{-8} \rightarrow pH = 7,21.$$

– Nếu $C_B \leq 10^{-8}M$ thì bỏ qua C_B cạnh $[H^+]$ và ta có $pH = 7$ ở $25^\circ C$, nghĩa là nồng độ $[OH^-]$ do bazơ phân li không đáng kể so với nồng độ $[OH^-]$ do H_2O phân li.

c) Tính pH của dung dịch đơn axit yếu

Giả sử có dung dịch axit yếu HA nồng độ ban đầu C_A . Trong dung dịch này có hai cân bằng sau:



Phương trình bảo toàn điện tích:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (c)$$

Phương trình bảo toàn nồng độ:

$$[HA] + [A^-] = C_A \quad (d)$$

$$\text{Phương trình hằng số axit HA: } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (e)$$

$$\text{Từ (e)} \rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (f)$$

$$\text{Từ (c)} \rightarrow [A^-] = [H^+] - [OH^-] \quad (g)$$

$$\text{Từ (d) và (g)} \rightarrow [HA] = C_A - [A^-] = C_A - [H^+] + [OH^-] \quad (h)$$

$$\text{Thay (g) và (h) vào (f) ta có: } [H^+] = K_a \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \quad (1.15)$$

Phương trình (1.15) là phương trình tổng quát để tính $[H^+]$ của dung dịch đơn axit yếu bất kì nào, nhưng lại là phương trình bậc ba theo $[H^+]$ nên không giải được một cách dễ dàng. Trong thực tế phương trình (1.15) có thể đơn giản hóa thành phương trình bậc hai trong những trường hợp có thể bỏ qua những nồng độ nhỏ bên cạnh những nồng độ lớn.

• Nếu $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$, tức là coi H_2O phân li không đáng kể, điều này thường gặp vì ngay trong dung dịch nước nguyên chất, nước đã phân li rất kém với $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{M}$ nên trong dung dịch HA, sự có mặt của ion H^+ ở (a) đã làm cho cân bằng (b) chuyển dịch sang trái, tức là làm giảm sự phân li của H_2O thì phương trình (1.15) sẽ được đơn giản hóa thành:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_A - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \quad (1.16)$$

• Nếu $[\text{H}^+] \ll C_A$ tức là coi HA phân li không đáng kể (bỏ qua $[\text{H}^+]$ cạnh C_A) thì phương trình (1.16) tiếp tục được đơn giản thành:

$$[\text{H}^+]^2 = K_a \cdot C_A \rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_A} \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_A) \quad (1.17)$$

d) Tính pH của dung dịch đa axit yếu

Dung dịch đa axit yếu có thể xem như dung dịch của hỗn hợp các axit yếu có nồng độ bằng nhau nhưng hằng số axit khác nhau.

Nếu như hằng số K_1 của nấc thứ nhất lớn hơn K_2 của nấc thứ hai nhiều thì có thể coi đa axit như đơn axit có nồng độ C_A và hằng số axit K_1 vì H^+ do nấc thứ nhất phân li ra đã cản trở sự phân li của các nấc tiếp theo.

e) Tính pH của dung dịch bazơ yếu

Giả sử hòa tan một bazơ yếu B vào nước thì trong dung dịch có các cân bằng:



Tùy theo giá trị K_b và nồng độ C_B của dung dịch mà cân bằng (a) ảnh hưởng đến cân bằng (b) tới mức độ nào. Ta có các phương trình:

$$\text{Phương trình bảo toàn điện tích: } [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{BH}^+] \quad (1)$$

$$\text{Phương trình bảo toàn nồng độ: } C_B = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad (2)$$

$$\text{Phương trình hằng số bazơ: } K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (3)$$

$$\text{Từ (1, 2, 3) ta thu được: } [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]} \quad (1.18)$$

Phương trình (1.18) cũng là phương trình bậc ba đối với $[\text{OH}^-]$ nên việc giải sẽ gặp khó khăn. Tuy nhiên trong những điều kiện cụ thể, phương trình đó cũng có thể được đơn giản hóa tương tự trường hợp đơn axit yếu.

• Khi K_b không quá lớn và C_B cũng không quá nhỏ, ta có thể bỏ qua $[\text{H}^+]$ cạnh $[\text{OH}^-]$, tức là bỏ qua cân bằng (a) và phương trình (1.18) chỉ còn lại:

$$[\text{OH}^-] = K_b = \frac{C_B - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} \quad (1.19)$$

• Nếu bazơ phân li không đáng kể, tức là bỏ qua được $[\text{OH}^-]$ cạnh C_B thì phương trình (1.19) tiếp tục được đơn giản thành: $[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_B}{[\text{OH}^-]}$

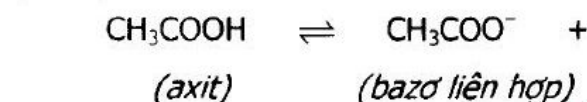
$$\rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C_B) \rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C_B) \quad (1.20)$$

f) Tính pH của dung dịch đệm

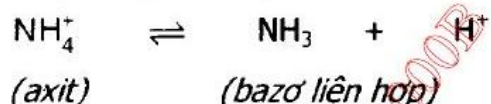
• Dung dịch đệm là dung dịch không bị biến đổi đáng kể giá trị pH khi ta thêm vào đó những lượng nhỏ axit mạnh hoặc bazơ mạnh hoặc pha loãng (không quá loãng).

• Dung dịch đệm thường là dung dịch chứa hỗn hợp axit yếu HA và bazơ mạnh liên hợp A^- . Ví dụ hỗn hợp CH_3COOH và CH_3COONa gọi là dung dịch *đệm axetat* hoặc hỗn hợp NH_4Cl và NH_3 gọi là dung dịch *đệm amoni*.

Sở dĩ như thế vì trong dung dịch tồn tại cân bằng dạng axit–bazơ liên hợp. Ví dụ dung dịch đệm axetat:



hoặc trong dung dịch đệm amoni:



Khi đó pH của dung dịch sẽ biến đổi không đáng kể khi thêm vào một lượng ít axit mạnh hoặc bazơ mạnh, vì nếu thêm axit (tăng nồng độ ion H^+) thì A^- sẽ kết hợp với H^+ tạo thành HA, nghĩa là cân bằng trên chuyển dịch sang trái (làm giảm một lượng tương đương H^+ thêm vào) và kết quả là pH không thay đổi, ngược lại nếu thêm bazơ (sẽ làm giảm nồng độ H^+) khi đó cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải (bù cho lượng H^+ bị giảm) và kết quả pH cũng không thay đổi.

• Dung dịch đệm có ý nghĩa rất lớn trong khoa học và đời sống. Nhiều phản ứng hóa học chỉ xảy ra ở một giá trị pH xác định, máu người (và động vật) là một dung dịch đệm có pH khoảng $7,3 \rightarrow 7,4$ nhờ thiết lập cân bằng giữa ion hidrocacbonat và khí cacbonic có trong máu: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Xây dựng công thức tính pH của dung dịch đệm axit HA (C_A) và muối NaA (C_B). Trong dung dịch này có các quá trình: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ (a)



Để tính pH ta thiết lập các phương trình sau:

$$\text{– Phương trình tác dụng khối lượng: } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (2)$$

$$\text{– Phương trình bảo toàn điện tích: } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

– Phương trình bảo toàn nồng độ: $C_B = [Na^+]$ (4)

$$C_A + C_B = [HA] + [A^-] \quad (5)$$

Theo (1) ta có: $[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$ (6)

Thế $[A^-]$ và $[HA]$ từ các phương trình (3, 4, 5) vào (6) ta có:

$$[H^+] = K_a \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] - [OH^-]} \quad (1.21)$$

• Đối với dung dịch đệm thường có $[H^+]$ không đáng kể so với C_A và C_B nên phương trình (1.21) thường được đơn giản thành:

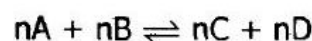
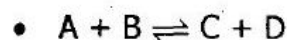
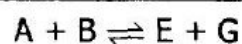
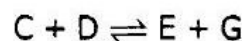
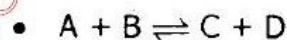
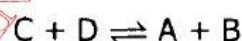
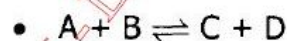
$$[H^+] = K_a \frac{C_A}{C_B} \quad (1.22)$$

$$\rightarrow pH = pK_a - \lg \frac{C_A}{C_B} \quad (1.23)$$

13. Chiều phản ứng trong dung dịch các chất điện li

- Trong dung dịch các chất điện li, các ion có thể phản ứng với nhau để tạo thành:
 - Các chất ít phân li hơn các chất ban đầu
 - Các chất khí
 - Các sản phẩm ít tan hơn các chất ban đầu
 - Các sản phẩm oxi hóa – khử khác với trạng thái ban đầu.
- Quy ước khi viết phương trình phản ứng ion:
 - Các chất điện li mạnh viết dưới dạng ion
 - Các chất điện li yếu viết dạng phân tử
 - Các chất rắn, các chất khí viết dạng phân tử.

14. Đánh giá hằng số cân bằng của các quá trình phức tạp bằng cách tổ hợp các cân bằng đơn giản đã biết

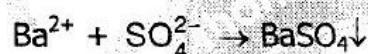
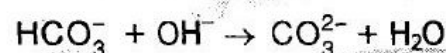
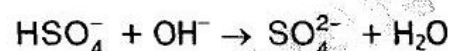
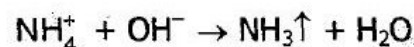
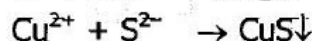
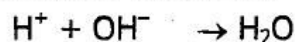


$$K' = (K)^n$$

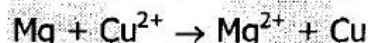
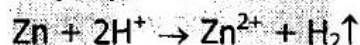
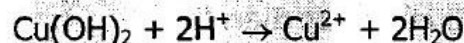
15. Sử dụng phương trình phản ứng ion giải nhanh các bài toán về dung dịch điện li

Các phản ứng giữa các ion có thể là phản ứng trao đổi hoặc phản ứng oxi hóa – khử:

- Phản ứng giữa ion với ion:



- Phản ứng giữa phân tử, nguyên tử với ion:



• Với các bài toán dung dịch hỗn hợp chất điện li, chúng ta nên biểu diễn các phản ứng dạng phương trình ion để làm rõ bản chất các phản ứng và giảm bớt số lượng các phương trình hóa học. Có thể tiến hành giải bài toán theo thứ tự sau:

– Viết phương trình điện li của các chất điện li mạnh (nhớ phân biệt chất điện li mạnh và điện li yếu).

– Xác định tính chất của các ion tạo ra (tính axit, bazơ, lưỡng tính, oxi hóa và tính khử) từ đó quyết định cho các phản ứng ion xảy ra.

– Mọi tính toán được tính theo các phương trình ion. Kết quả thu được của các ion có thể chuyển sang cho các phân tử nếu đề bài yêu cầu.

16. Định luật hợp thức

a) *Tọa độ phản ứng*: Là đại lượng đánh giá độ tiến triển của phản ứng.

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad \text{hoặc} \quad x = \frac{\Delta C_i}{\nu_i} \quad (1.24)$$

+ Độ biến đổi số mol Δn_i hoặc độ biến đổi nồng độ ΔC_i của mỗi chất tham gia phản ứng: $\Delta n_i = \xi \cdot \nu_i$ hoặc $\Delta C_i = x \cdot \nu_i$

(Hệ số ν_i có giá trị âm đối với các chất phản ứng và giá trị dương đối với các chất sản phẩm phản ứng).

+ Số mol các chất (n_i) hoặc nồng độ các chất (C_i) sau khi phản ứng xảy ra (hoàn toàn): $n_i = n_i^0 + \Delta n_i$ hay $C_i = C_i^0 + \Delta C_i$ (1.25)

b) **Toạ độ cực đại:** Là toạ độ phản ứng khi phản ứng xảy ra đạt hiệu suất cực đại.

$$\xi_{\max} = \min \left\{ \frac{n_i^0}{|v_i|} \text{ với } v_i < 0 \right\} \quad (1.26)$$

$$x_{\max} = \min \left\{ \frac{C_i^0}{|v_i|} \text{ với } v_i < 0 \right\} \quad (1.27)$$

c) **Thành phần giới hạn (TPGH):** Là thành phần hỗn hợp sau khi phản ứng xảy ra đạt toạ độ cực đại.

17. Định luật bảo toàn vật chất

a) **Quy ước biểu diễn nồng độ**

+ **Nồng độ gốc:** nồng độ chất trước khi đưa vào hỗn hợp phản ứng ($C_0 \text{ mol/l}$).

+ **Nồng độ ban đầu:** nồng độ chất trong hỗn hợp trước khi xảy ra phản ứng ($C^0 \text{ mol/l}$)

+ **Nồng độ cân bằng:** nồng độ chất sau khi hệ đạt tới cân bằng ($[i]$)

+ **Nồng độ mol:** biểu diễn số mol chất tan trong 1 lít dung dịch ($C \text{ mol/l}$).

+ **Nồng độ phần trăm:** biểu diễn số gam chất tan trong 100g dung dịch ($C\%$).

Quan hệ giữa nồng độ mol và nồng độ phần trăm: $C = \frac{C\% \cdot d \cdot 10}{M}$

b) **Định luật bảo toàn nồng độ ban đầu (BTND)**

Nồng độ ban đầu của một cấu tử bằng tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của cấu tử đó khi cân bằng: $C_i = \sum [i]$

c) **Định luật bảo toàn điện tích (BTĐT)**

$$\sum [i] Z_i = 0$$

Z_i là điện tích (âm hoặc dương) của cấu tử i có nồng độ cân bằng $[i]$.

18. Định luật tác dụng khối lượng (ĐLTĐKL)

a) **Xét cân bằng tổng quát:** $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ (1.28)

$$K_{(a)} = \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (1.29)$$

(i): chỉ hoạt độ của chất i ;

$K_{(a)}$: Hằng số cân bằng nhiệt động;

(i) = $[i] \cdot f_i$; f_i là hệ số hoạt độ của i .

b) **Nồng độ và hoạt độ**

* **Hoạt độ:**

Theo thuyết về chất điện li mạnh của Đơbai - Huken, với những dung dịch loãng và rất loãng khoảng cách giữa các ion cách xa nhau, lực tương tác giữa các ion là không đáng kể, được tính bằng công thức:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2} \quad (1.30)$$

Trong đó F là lực hút giữa các ion, q_1 và q_2 là điện tích hai ion, r là khoảng cách giữa các ion, E là hằng số điện môi của dung môi.

Còn với dung dịch đậm đặc hơn, xung quanh một cation còn có nhiều anion và ngược lại hiện tượng bao bọc này tạo thành lớp "khí quyển" ion:

Do đó, lực tương tác F giữa các ion đã bị giảm hẳn vì có hiệu ứng chắn giữa các ion với nhau và nồng độ thể hiện hoạt tính hóa học của chúng bị giảm xuống và nồng độ có hoạt tính hóa học thực sự này được gọi là nồng độ hoạt động, gọi tắt là hoạt độ và ký hiệu là a (active concentration).

Như vậy $a = f \cdot c$, trong đó f được gọi là hệ số hoạt độ, vì $a < c$ nên $f < 1$.

Dựa trên lý thuyết động học phân tử, định luật phân bố Boltzman, các

ông đã thiết lập phương trình tính f :
$$\lg f_i = \frac{-0,509 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1.31)$$

Trong đó Z_i là điện tích lớn thứ i , I là lực ion.

Lực ion ít được tính theo công thức:
$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n [i] Z_i^2 \quad (1.32)$$

• Quy ước trạng thái tiêu chuẩn:

- Trong các dung dịch loãng hoạt độ của các phân tử dung môi bằng 1.
- Hoạt độ của các chất rắn nguyên chất hoặc các chất lỏng nguyên chất ở trạng thái cân bằng với dung dịch có hoạt độ bằng đơn vị.
- Hoạt độ của các chất khí ở trạng thái cân bằng với dung dịch bằng áp suất riêng phần với khí.
- Trong các dung dịch vô cùng loãng, hoạt độ của các ion và các phân tử chất tan đều bằng nồng độ cân bằng.

c) Đánh giá gần đúng hệ số hoạt độ các ion theo phương trình Debye – Hückel hoặc phương trình Debye:

Trong các dung dịch không quá loãng có thể đánh giá gần đúng hệ số hoạt độ của các ion theo phương trình Debye-Hückel hoặc phương trình Debye:

- Phương trình Debye-Hückel :

$$\lg f_i = 0,5 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (lực\ ion < 1 \cdot 10^{-3}) \quad (1.33)$$

- Phương trình Debye:

$$\lg f_i = 0,5 Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (ở\ lực\ ion\ cao\ hơn) \quad (1.34)$$

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n [i] Z_i^2 \quad (Z_i \text{ là điện tích của ion } i) \quad (1.35)$$

• Đối với các phép tính gần đúng có thể coi các giá trị hệ số hoạt độ đều bằng 1 và hằng số cân bằng nhiệt động $K_{(a)}$ được coi như là hằng số cân bằng nồng độ K_C :

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (1.36)$$

19. Định luật bảo toàn proton (điều kiện proton)

+ Nếu chọn một trạng thái nào đó của dung dịch làm chuẩn hay còn gọi là mức không (MK) (hoặc trạng trạng thái quy chiếu) thì tổng nồng độ mà các cấu tử ở mức không giải phóng ra bằng tổng nồng độ proton mà các cấu tử thu vào để đạt đến trạng thái cân bằng. Hay nói cách khác, nồng độ cân bằng của proton có trong dung dịch bằng hiệu số giữa tổng nồng độ proton giải phóng ra và tổng nồng độ proton thu vào từ mức không.

+ MK có thể là trạng thái ban đầu, trạng thái giới hạn hoặc một trạng thái tùy chọn nào đó. Nhưng thường chọn trạng thái trong đó nồng độ của cấu tử chiếm ưu thế làm MK để việc tính toán nhanh lẹ hơn.

20. Đánh giá gần đúng thành phần cân bằng trong dung dịch

+ Mô tả đầy đủ các cân bằng có thể xảy ra.

+ So sánh các hằng số cân bằng, nồng độ của các cấu tử để loại bỏ các cân bằng phụ.

+ Trong trường hợp đơn giản khi hệ chỉ có một cân bằng duy nhất thì có thể đánh giá gần đúng chiều hướng phản ứng dựa vào hằng số cân bằng K. Phản ứng xảy ra mạnh theo chiều thuận nếu K càng lớn và ngược lại. Trong trường hợp cần thiết, có thể đánh giá định lượng bằng cách đánh giá nồng độ cân bằng của các chất phản ứng dựa vào ĐLTĐKL.

+ Nếu hệ có một số cân bằng xảy ra đồng thời thì phải thiết lập phương trình liên hệ giữa đại lượng cần xác định với các dữ kiện đã cho dựa vào việc tổ hợp các biểu thức định luật bảo toàn vật chất với các biểu thức ĐLTĐKL áp dụng cho các cân bằng.

B. BÀI TẬP NÂNG CAO

1. Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng trong dung dịch nước của $BaCl_2$ và Na_2SO_4 cùng nồng độ mol/l.
2. Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng trong dung dịch nước của CH_3COOH 0,20M và $Ca(OH)_2$ 0,10M.
3. Viết biểu thức độ điện li α của CH_3COOH trong các dung dịch:
 - a) CH_3COOH C_1M
 - b) CH_3COOH C_1M và CH_3COONa C_2M ($C_2 < C_1$)
 - c) CH_3COOH C_1M và $NaOH$ C M ($C_1 < C$)

(Coi sự phân li của H_2O là không đáng kể)

- a) NH_3 C_1M
c) NH_3 C_1M và HCl $C M$ ($C \ll C_1$)
(Coi sự phân li của H_2O là không đáng kể)

5. Viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra (nếu có):

- a) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{S}$ b) $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$ dư
c) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{HCl}$ d) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{HCl}$

6. Cho 1 lít dung dịch axit yếu HA có độ điện li α , hằng số cân bằng K_a và nồng độ C_0 mol/l.

- a) Chứng minh rằng mối quan hệ giữa α , K_a và C_0 là: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$
- b) Cần pha loãng dung dịch ban đầu bao nhiêu lần để độ điện li của axit tăng gấp đôi?

7. So sánh độ tan của SO_2 trong dung dịch có cùng nồng độ mol:

- a) NaCl; b) HCl; c) NH_4Cl ; d) Na_2S .

8. a) Dung dịch HCl có pH = 5. Tính nồng độ mol HCl.

b) Dung dịch NaOH có pH = 13,5. Tính nồng độ mol NaOH.

c) Tính pH của dung dịch H_2SO_4 0,0005M.

d) Tính pH của dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,025M ($\alpha = 0,8$).

e) Tính pH của dung dịch CH_3COOH $0,01\text{M}$ ($\alpha = 4,25\%$).

f) Tính pH của dung dịch CH_3COOH $0,1\text{M}$ ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

9. Cho dung dịch axit HCOOH $0,2\text{M}$ ($K_a = 2,1 \cdot 10^{-4}$)

a) Tính độ điện li α .

b) Tính nồng độ mol của ion H^+ .

10. Dung dịch axit yếu HClO $0,1\text{M}$ ($\alpha = 5 \cdot 10^{-4}$)

a) Tính pH và nồng độ mol các ion H^+ , OH^- trong dung dịch trên.

b) pH của dung dịch thay đổi như thế nào nếu:

α / Thêm vào dung dịch một lượng KOH.

β / Thêm vào dung dịch một lượng NaClO .

γ/ Thêm một lượng Cl_2 vào dung dịch.

11. Tính pH của các dung dịch sau:

a) $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M.}$

b) $\text{NH}_3 \cdot 10^{-2}$. Biết $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-4,75}$.

c) Hỗn hợp CH_3COOH 0,1M và CH_3COONa 0,1M. Biết $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$.

d) Hỗn hợp HClO 0,01M và NaClO 0,001M. Biết $K_a(\text{HClO}) = 3,4 \cdot 10^{-8}$.

12. Tính pH của các dung dịch sau, biết NH_3 có $\text{pK}_b = 4,8$.

a) Dung dịch nước NH_3 1M.

b) Dung dịch muối NH_4Cl 0,1M.

- c) Dung dịch chứa đồng thời NH_3 1M và NH_4Cl 1M.
 d) Dung dịch tạo thành khí trộn 50ml dung dịch NH_3 1,3M và 50ml dung dịch HCl 0,8M (giả sử thể tích thu được là 100ml).
- 13.** Cho A là dung dịch HCl 0,1M
- Tính pH của A?
 - Pha loãng dung dịch A thành 100 lần thu được dung dịch B. Tính pH của dung dịch B?
 - Pha loãng dung dịch A thành n lần thu được dung dịch C có pH = 4. Tính n?
- 14.** Trộn 200ml dung dịch gồm HCl 0,1M và H_2SO_4 0,05M với 300ml dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ có nồng độ a mol/l thu được m gam kết tủa và 500ml dung dịch có pH = 13. Tính a và m.
- 15.** Cho dung dịch A có hòa tan các muối NH_4HCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3 , CaCl_2 . Đun sôi dung dịch một thời gian để phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được dung dịch B. Trộn lẫn một ít dung dịch B với dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ thấy tạo thành kết tủa và có khí thoát ra.
- So sánh pH của dung dịch A với 7. Viết phương trình phản ứng và mô tả hiện tượng quan sát được khi đun sôi A?
 - Trong dung dịch B có những ion nào? Viết phương trình phản ứng xảy ra khi trộn lẫn B với dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$?
 - Nếu trộn lẫn B với dung dịch MgSO_4 có thấy kết tủa tạo thành hay không?
 - Nếu trộn lẫn B với dung dịch HCl thì quan sát thấy hiện tượng gì?
 - Thổi từ từ một luồng khí SO_2 vào dung dịch B thì xảy ra những phản ứng nào?
- 16.** Viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra trong dung dịch:
- $\text{BaCl}_2 + \text{NaHSO}_4$
 - $\text{NaOH} (\text{dư}) + \text{NH}_4\text{HSO}_4$
 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$
 - $\text{AgNO}_3 + \text{HCl}$
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 - $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{Ba}(\text{OH})_2$
 - $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{S}$

17. Cho các cân bằng:



Tính hằng số cân bằng của phản ứng:

- SO_2 phản ứng với dung dịch Na_2HPO_4 tạo thành NaH_2PO_4 và NaHSO_3 .
- SO_2 phản ứng với dung dịch Na_3PO_4 tạo thành Na_2SO_3 và Na_2HPO_4 .
- SO_2 phản ứng với dung dịch NaOH tạo thành Na_2SO_3 .

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

18. Độ tan của H_2S trong dung dịch HClO_4 0,003M là 0,1 mol/l. Nếu thêm vào dung dịch này các ion Mn^{2+} và Cu^{2+} sao cho nồng độ của chúng bằng $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ thì ion nào sẽ kết tủa dưới dạng sunfua? Biết: $T_{\text{MnS}} = 3 \cdot 10^{-14}$; $T_{\text{CuS}} = 8 \cdot 10^{-37}$; $K_a(\text{H}_2\text{S}) = 1,3 \cdot 10^{-21}$.

19. Tính pH của dung dịch:

a) CH_3COOH 0,1M. Biết $\text{pK}_a = 4,75$ b) NH_4Cl 0,1M. Biết $\text{pK}_b = 4,75$.

20. Tính pH của dung dịch axit salixilic 10^{-3}M ($\text{pK}_a = 3$).

21. Tính pH của dung dịch axit H_3PO_4 0,1M. Biết:



22. Tính pH của dung dịch:

a) NH_3 0,1M ($\text{pK}_b = 4,6$)

b) CN^- 0,01M ($\text{pK}_a(\text{HCN}) = 9,21$).

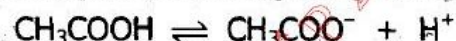
23. a) Tính pH của dung dịch đệm chứa CH_3COOH 0,1M và CH_3COONa 0,1M.

Biết $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$.

b) Nếu thêm 10^{-2}mol HCl vào 1 lít dung dịch đệm trên thì pH sẽ thay đổi như thế nào? So sánh với trường hợp thêm 10^{-2}mol HCl vào 1 lít nước cất?

24. Tính pH của dung dịch đệm chứa NH_3 0,1M và NH_4Cl 0,1M. Biết NH_3 có $\text{pK}_b = 4,75$.

25. Axit axetic là một axit yếu, trong dung dịch điện li theo phương trình:



Thực nghiệm cho biết dung dịch CH_3COOH 1M có $[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

a) Tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch đó.

b) Tính nồng độ ion OH^- trong dung dịch đó.

c) Nếu pha loãng dung dịch nói trên 100 lần thì được dung dịch mới có $[\text{H}^+] = 4,08 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Hãy tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch sau khi đã pha loãng. Từ đó hãy nhận xét về ảnh hưởng của sự pha loãng dung dịch đến độ điện li của chất điện li yếu.

d) Nếu thêm vào dung dịch CH_3COOH ban đầu một lượng muối CH_3COONa thì nồng độ $[\text{H}^+]$ và nồng độ $[\text{OH}^-]$ trong dung dịch sẽ tăng hay giảm. Giải thích.

26. Biết CO_2 là một di axit yếu phân li thành 2 nấc:



Nấc thứ hai rất yếu, có thể bỏ qua. Ở điều kiện thường dung dịch bão hòa CO_2 có nồng độ bằng 0,04M, người ta đo được nồng độ ion H^+ bằng $1,34 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Tính độ điện li của CO_2 trong dung dịch đó. Nếu thêm vào dung dịch này một lượng muối NaHCO_3 thì độ điện li của CO_2 tăng hay giảm, tại sao?

27. Dung dịch bão hòa H_2S có nồng độ 0,100M. Hằng số axit của H_2S là $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ và $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

a) Tính nồng độ ion S^{2-} trong dung dịch H_2S 0,100M khi điều chỉnh pH = 2?

b) Một dung dịch A chứa cation Mn^{2+} , Co^{2+} , Ag^{2+} với nồng độ ban đầu mỗi ion đều bằng 0,010M. Hòa tan H_2S vào dung dịch đến bão hòa và điều chỉnh pH = 2 thì ion nào tạo kết tủa sunfua?

Biết tích số tan $T_{\text{MnS}} = 2,5 \cdot 10^{-10}$; $T_{\text{CoS}} = 4,0 \cdot 10^{-21}$; $T_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$.

28. Viết phương trình phản ứng ion xảy ra trong các trường hợp sau (nếu có):

a) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$

b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH}$

c) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{HNO}_3$

d) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$

e) $\text{FeCl}_3 + \text{Cu}$

f) $\text{FeCl}_3 + \text{Fe}$

29. Thêm từ từ giọt HCl vào dung dịch AgNO_3 , có kết tủa trắng xuất hiện. Thêm từng giọt NH_3 đặc vào hỗn hợp cho đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Thêm tiếp HNO_3 vào dung dịch thu được thì lại thấy kết tủa trắng xuất hiện. Viết phương trình phản ứng ion giải thích hiện tượng.

30. Thêm từ từ dung dịch NaOH loãng vào dung dịch MgCl_2 , có kết tủa trắng xuất hiện. Thêm dần NH_4Cl đặc vào hỗn hợp và đun nóng, kết tủa tan và có khí mùi khai bay ra. Viết phương trình phản ứng ion, giải thích hiện tượng.

31. Thêm dần NH_3 vào dung dịch $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, có kết tủa keo trắng xuất hiện. Thêm vài giọt NaOH đặc vào hỗn hợp thì được dung dịch trong suốt. Viết phương trình phản ứng ion giải thích hiện tượng.

32. Trộn 3 dung dịch H_2SO_4 0,1M, HNO_3 0,2M và HCl 0,3M với những thể tích bằng nhau thu được dung dịch A. Lấy 300ml dung dịch A cho tác dụng với một dung dịch B gồm NaOH 0,20M và KOH 0,29M. Tính thể tích dung dịch B cần dùng để sau khi tác dụng với 300ml dung dịch A thu được dung dịch có pH = 2.

33. Độ tan của PbI_2 ở 18°C là $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

a) Tính nồng độ mol/l của Pb^{2+} và I^- trong dung dịch bão hòa PbI_2 ở 18°C .

b) Tính tích số tan của PbI_2 ở 18°C .

c) Muốn giảm độ tan của PbI_2 xuống 15 lần thì phải thêm bao nhiêu mol KI vào 1 lít dung dịch bão hòa PbI_2 ?

d) Tính độ tan của PbI_2 trong dung dịch KI 0,1M.

34. Một dung dịch X có các ion HCO_3^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , Cl^- . Viết phương trình ion của phản ứng xảy ra khi:

a) Cho X tác dụng với dung dịch BaCl_2 dư.

b) Cho X tác dụng với dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dư.

c) Cho X tác dụng với dung dịch Br_2 dư.

d) Thổi khí SO_2 vào X cho đến dư.

e) Thổi khí NH_3 vào X cho đến dư.

36. Tính pH của dung dịch thu được sau khi trộn 40,0ml dung dịch HCl 0,50M với 60,0ml dung dịch NaOH 0,50M.

37. Rau quả khô được bảo quản bằng khí SO_2 thường chứa một lượng nhỏ hợp chất có gốc SO_3^{2-} . Để xác định sự có mặt của các ion SO_3^{2-} trong hoa quả, một học sinh ngâm một ít quả đậu trong nước. Sau một thời gian lọc lấy dung dịch rồi cho tác dụng với dung dịch H_2O_2 (chất oxi hóa), sau đó cho tác dụng tiếp với dung dịch BaCl_2 . Viết các phương trình ion thể hiện các quá trình xảy ra.

38. Những hóa chất sau thường được dùng trong công việc nội trợ: muối ăn, giấm, bột nở NH_4HCO_3 , phèn chua $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, muối iot ($\text{NaCl} + \text{KI}$). Hãy dùng các phản ứng hóa học để phân biệt chúng. Viết phương trình phản ứng ở dạng ion.

39. Cho 500ml dung dịch AgNO_3 1M ($d = 1,2\text{g/ml}$) vào 300ml dung dịch HCl 2M ($d = 1,5\text{g/ml}$) thu được dung dịch A. Giả thiết chất rắn chiếm thể tích không đáng kể.

a) Tính C_M dung dịch A.

b) **Tính C% dung dịch A.**

40. Chuẩn độ một dung dịch CH_3COOH 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M. Khi có 50% lượng axit axetic trong dung dịch được trung hòa thì pH của dung dịch thu được bằng bao nhiêu? Biết $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

41. Trộn 30cm^3 dung dịch AgNO_3 $0,01\text{M}$ với 20cm^3 dung dịch K_2CrO_4 $0,01\text{M}$ thu được dung dịch X. Tính nồng độ của ion Ag^+ , CrO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ trong dung dịch X khi các cân bằng được thiết lập. Biết tích số tan $T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

42. Hòa tan hỗn hợp CaCO_3 và Ca có khối lượng 16g trong 325 ml dung dịch HNO_3 2M (loãng) thì thu được dung dịch A và hỗn hợp khí B gặp không khí dần dần hóa nâu. Tỉ khối hơi của B so với H_2 là 18,5.

a) Tính khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp ban đầu.

b) Xác định thành phần dung dịch A.

c) Thêm nước vào dung dịch A thu được 500ml dung dịch C. Tính pH dung dịch C.

43. a) Thêm từ từ 100g dung dịch H_2SO_4 98% vào nước và điều chỉnh để thu được 1 lít dung dịch A. Tính nồng độ mol của ion H^+ trong dung dịch A.

b) Phải thêm vào 1 lít dung dịch A ở trên bao nhiêu lít dung dịch NaOH 1,8M để thu được:

α) Dung dịch có $\text{pH} = 1$.

β) Dung dịch có pH = 13.

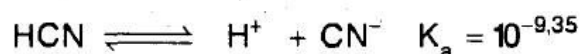
44. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH 2M vào 100ml dung dịch X chứa các ion Zn^{2+} , Fe^{3+} và SO_4^{2-} cho đến khi kết tủa hoàn toàn ion Zn^{2+} và Fe^{3+} thì dùng

- hết 350ml. Tiếp tục thêm dung dịch NaOH 2M vào hệ trên cho đến khi khối lượng kết tủa không thay đổi thì hết 200ml. Tính C_M mỗi muối trong dung dịch X.
- 45.** Trường hợp nào sau đây tạo hoặc không tạo kết tủa $Mg(OH)_2$? Giải thích.
- Trộn 100ml dung dịch $Mg(NO_3)_2$ $1,5 \cdot 10^{-3}M$ với 50ml dung dịch NaOH $3 \cdot 10^{-5}M$.
 - Trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $Mg(NO_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}M$ và NH_3 $4 \cdot 10^{-3}M$.
- Biết: $T_{Mg(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-11}$ và $K_b(NH_3) = 1,58 \cdot 10^{-5}$.
- 46.** Dung dịch $AB(SO_4)_2$ bão hòa ở $20^\circ C$ có nồng độ 5,5% (A, B là kí hiệu của 2 nguyên tố khác nhau trong hợp chất muối kép sunfat). Lấy 640g dung dịch bão hòa trên đem làm bay hơi đến khi thu được 320g nước thì dừng lại.
- Xác định khối lượng muối $AB(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kết tinh lại ở $20^\circ C$. Biết rằng hợp chất $AB(SO_4)_2$ có khối lượng mol là 258g/mol.
 - Xác định công thức muối $AB(SO_4)_2$ biết rằng khi phân tích hợp chất oxit và hidroxit của nguyên tố B người ta thấy tỉ số thành phần % về khối lượng của oxit (trong oxit) và của nhóm OH (trong hidroxit) là $\frac{208}{289}$. Nguyên tử B đều có hóa trị như nhau trong các hợp chất.
- 47.** Xác định nồng độ NH_4Cl cần thiết để ngăn cản sự kết tủa $Mg(OH)_2$ trong 1 lít dung dịch chứa 0,010mol NH_3 và 0,001mol Mg^{2+} biết hằng số $K_b(NH_3) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ và $T_{Mg(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-12}$.
- 48.** Hòa tan hết hỗn hợp X gồm 0,002mol FeS_2 và 0,003mol FeS vào lượng dư H_2SO_4 đặc nóng thu được khí A. Hấp thụ hết khí A bằng lượng vừa đủ dung dịch $KMnO_4$ thu được V lít dung dịch Y không màu có pH = 2. Tính V?
- 49.** Muối sắt (III) thủy phân theo phản ứng:
- $$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+, \quad K = 4 \cdot 10^{-3}$$
- Tính pH của dung dịch $FeCl_3$ 0,05M.
 - Tính pH mà dung dịch phải có để 95% muối sắt (III) không bị thủy phân.
- 50.** Hòa tan hỗn hợp $CaCO_3$ và $MgCO_3$ vào dung dịch HCl vừa đủ thu được dung dịch X. Pha loãng dung dịch X thành 200 ml, sau đó cho phản ứng với 200 ml dung dịch Na_2SO_4 0,1M thu được kết tủa $CaSO_4$ có $T = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$. Tính khối lượng kết tủa thu được?
- 51.** Tính H^+ , HCO_3^- , pH của dung dịch Na_2CO_3 0,10M.
- 52.** Tính pH và nồng độ ion S^{2-} trong dung dịch H_2S 0,010M.
- 53.** Tính pH của hỗn hợp NH_4^+ $C_1 = 0,050M$ và NH_3 $C_2 = 0,070M$ $pK_a = 9,24$.
- 54.** Tính pH của dung dịch CH_3COOH $C_1 = 0,010M$ và NH_4Cl $C_2 = 0,100M$.
- 55.** Cho biết hằng số phân li nhiệt động K_a của axit HA $1,05 \cdot 10^{-7}$. Tính hằng số phân li nồng độ ở lực ion $I = 0,0010$.

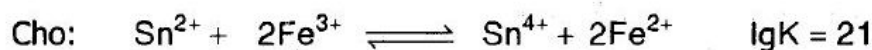
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

56. Cho biết hằng số phân li nhiệt độ $K_{(a)}$ của axit fomic $10^{-3,75}$. Tính hằng số phân li nồng độ ở lực ion $I = 0, 10$.

57. Tính nồng độ các ion trong dd HCN 0,0010M cho cân bằng :



58. Tính nồng độ các ion trong dd Fe^{3+} 0,010M và Sn^{2+} 0,010M ở pH = 0 ($[\text{H}^+] = 1\text{M}$).



59. Thêm 1 ml dung dịch HCl C(M) vào 999 ml NaNO_3 thì thu được dung dịch có pH = 6,7. Tính C.

60. Một dung dịch monoaxit HA nồng độ 0,373% có khối lượng riêng bằng 1,000g/ml và pH = 1,70. Khi pha loãng gấp đôi thì pH = 1,89. Xác định hằng số ion hóa K_a của axit (coi nhiệt độ không đổi).

61. Hãy tính độ điện li α của dung dịch axit HA 0,01M. Biết $\text{p}K_a$ của axit HA là 3,75. Đánh giá ảnh hưởng của HCl 0,001M đến độ điện li của HA.

62. Xét một dung dịch chứa hai axit yếu HA và HL có nồng độ mol lần lượt bằng 0,02M và 0,01M. Tính độ pH của dung dịch, biết hằng số axit của HA và HL theo thứ tự là 10^{-4} và 10^{-7} .

63. Tính pH của dung dịch gồm HCN 10^{-4}M và CH_3NH_3^+ $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Cho biết

$$K_{a(\text{HCN})} = 10^{-9,35}, K_{a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)} = 10^{-10,6}.$$

64. Tính pH của dd H_2S 0,010M. Cho $K_{a1} = 10^{-7,02}$; $K_{a2} = 10^{-12,9}$; $K_w = 10^{-14}$.

65. Tính pH trong dd Na_2CO_3 0,01M. Cho $K_{a1} = 10^{-6,35}$; $K_{a2} = 10^{-10,33}$; $K_w = 10^{-14}$.

66. Hãy giải thích phản ứng axit – bazơ của dung dịch NaHCO_3 . Đánh giá pH của dung dịch NaHCO_3 0,020M.

67. Giải thích phản ứng axit – bazơ và tính pH của dung dịch NaHC_2O_4 0,01M.

68. a) Trộn 50 ml dung dịch HCl 0,3M với 100 ml dung dịch NH_3 0,3M thu được dung dịch A. Tính pH của dung dịch A?

b) Thêm 0,15 mol HCl vào dung dịch A thì pH của dung dịch thu được là bao nhiêu?

c) Thêm 0,15 mol NaOH vào dung dịch A. Tính pH của hỗn hợp thu được ?

Từ các kết quả trên hãy nhận xét về dung dịch đệm.

69. a) Tính đệm năng của dung dịch axit axetic 0,2M và natri axetat 0,5M?

b) Từ giá trị đệm năng đó, hãy tính pH của hệ sau khi thêm vào 1 lít dung dịch đệm trên ?

+ 0,01 mol HCl.

+ 0,01 mol NaOH.

70. Dung dịch A gồm có H_2SO_4 0,05 M; HCl 0,18 M và CH_3COOH 0,02 M. Thêm NaOH vào dung dịch A đến nồng độ của NaOH bằng 0,23 M thì dừng, ta thu được dung dịch A_1 .

- a) Tính nồng độ các chất trong dung dịch A_1 .
 b) Tính pH của dung dịch A_1 .
 c) Tính độ điện ly của CH_3COOH trong dung dịch A_1 .

Cho: $K_a(\text{HSO}_4^-) = 10^{-2}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$

- 71.** Trộn 100 ml dung dịch Na_2S 0,102M với 50 ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,051M. Tính pH của dung dịch thu được, biết H_2S có $pK_1 = 7$; $pK_2 = 12,92$; NH_3 có $pK_b = 4,76$ và giả thiết rằng HSO_4^- điện ly hoàn toàn.
- 72.** Tính thể tích dung dịch NaOH 0,01M cần cho vào 100 ml dung dịch H_3PO_4 0,01M sao cho pH của dung dịch thu được bằng 7,21. Biết rằng H_3PO_4 có $pK_1 = 2,15$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,32$.
- 73.** Trong 1 lít dung dịch CH_3COOH 0,02M có chứa $1,2407 \cdot 10^{22}$ phân tử chưa phân li và ion. Tính độ điện li α của CH_3COOH tại nồng độ trên, biết $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$.
- 74.** Tính pH của dung dịch gồm HCl 0,1M và CH_3COOH 0,01M và pH của dung dịch gồm CH_3COOH 0,1M và HCN 0,1M. Biết K_a của CH_3COOH : $1,75 \cdot 10^{-5}$, K_a của HCN : $7,2 \cdot 10^{-10}$.
- 75.** Tính độ điện li của CO_3^{2-} trong dung dịch Na_2CO_3 có pH = 11,60; CO_2 có $pK_{a1} = 6,35$ và $pK_{a2} = 10,33$.
- 76.** a) Tính độ điện li của dung dịch NH_3 0,010M.
 b) Độ điện li thay đổi ra sao khi
 - Pha loãng dung dịch ra 50 lần.
 - Khi có mặt NaOH 0,0010M.

Biết: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$; $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-3,36}$

- 77.** a) Một dung dịch bazơ yếu B có nồng độ C mol/l, hằng số bazơ của B là K_b . Đặt $pK_b = -\lg K_b$. Lập biểu thức tính pH của dung dịch bazơ trên theo pK_b , C.
 b) Áp dụng tính pH của dung dịch CH_3COONa 0,01M biết K_b của CH_3COO^- là $5,6 \cdot 10^{-10}$. Cho biết quỳ tím thay đổi màu rõ trong khoảng pH ≤ 5 và pH $\geq 8,3$. Nhúng quỳ tím vào muối trên, quỳ tím có đổi màu không?
- 78.** 1) Độ tan của H_2S trong dung dịch HClO_4 0,003M là 0,1 mol/l. Nếu thêm vào dung dịch này các ion Mn^{2+} và Cu^{2+} sao cho nồng độ của chúng bằng $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ thì ion nào sẽ kết tủa dưới dạng sunfua, biết $T_{\text{MnS}} = 3 \cdot 10^{-14}\text{M}$, $T_{\text{CuS}} = 8 \cdot 10^{-37}$; $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1,3 \cdot 10^{-21}$.
- 2) Ở 25°C độ điện li của dung dịch amoniac 0,01M là 4,1%. Tính :
 a) Nồng độ của các ion OH^- và NH_4^+ ;
 b) Hằng số điện li của amoniac ;
 c) Nồng độ ion OH^- khi thêm 0,009 mol NH_4Cl vào 1 lít dung dịch trên ;

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

d) pH của dung dịch điều chế bằng cách hòa tan 0,01 mol NH_3 và 0,005 mol HCl trong một lít nước (coi như thể tích không thay đổi).

79. Dung dịch A gồm Na_2S và CH_3COONa có $\text{pH}_A = 12,50$.

1. Thêm một lượng Na_3PO_4 vào dung dịch A sao cho độ điện li của ion S^{2-} giảm 20% (coi thể tích dung dịch không đổi). Tính nồng độ của Na_3PO_4 trong dung dịch A.

2. Chuẩn độ 20,00 ml dung dịch A bằng dung dịch HCl 0,10 M:

a. Khi chỉ thị metyl da cam đổi màu ($\text{pH} = 4,00$) thì dùng hết 19,40 ml dung dịch HCl . Tính nồng độ CH_3COONa trong dung dịch A.

b. Nếu chỉ dùng hết 17,68 ml HCl thì hệ thu được có pH là bao nhiêu?

3. Để lâu dung dịch A trong không khí, một phần Na_2S bị oxy hóa thành S . Tính hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra.

4. Hãy tìm một thuốc thử để nhận biết được 3 dung dịch riêng biệt: H_3PO_4 , Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 . Giải thích các hiện tượng xảy ra.

Cho: $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 7,02$; $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 12,9$; $\text{pK}_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15$;

$\text{pK}_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,21$; $\text{pK}_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 12,32$; $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$; $E^\circ_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} =$

0,14V; $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$; ở 25°C : $2,303 \frac{RT}{F} \ln = 0,0592 \lg$.

80. Tính pH của dung dịch thu được khi pha trộn 25ml H_3PO_4 0,08 M với 15ml dung dịch AgNO_3 0,04 M.

Biết H_3PO_4 có $\text{pK}_{a1} = 2,23$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,32$; $K_{\text{S}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)} = 10^{-19,9}$

81. Cho biết nồng độ gốc, nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các chất trong dung dịch sau: Trộn 20,00 ml HCl 0,15M với 40,00 ml NaOH 0,060M.

82. Cho biết nồng độ gốc, nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các chất trong dung dịch sau: Trộn 5,00 ml BaCl_2 0,200M với 3,00 ml Na_2SO_4 0,240M.

83. Cho biết hằng số phân li nhiệt động K_a của axit HA $1,05 \cdot 10^{-7}$. Tính hằng số phân li nồng độ ở lực ion $I = 0,0010$.

84. Viết biểu thức điều kiện proton đối với các dung dịch sau:

a) dd CH_2ClCOOH

b) dd $\text{HCl} + \text{NaHSO}_4$

c) dd $\text{NaOH} + \text{NH}_3$

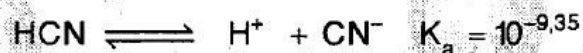
d) dd CH_3COOH $C_1 \text{ M} + \text{CH}_3\text{COONa}$ $C_2 \text{ M}$

e) dd Na_2CO_3

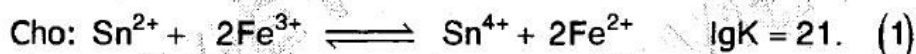
85. Trộn 15 ml H_2SO_4 0,2M với 25 ml NaOH 0,04M. Xác định TPGH của hỗn hợp và viết biểu thức điều kiện proton.

86. Cho biết hằng số phân li nhiệt động K_a của axit fomic $10^{-3,75}$. Tính hằng số phân li nồng độ ở lực ion $I = 0, 10$.

87. Tính cân bằng trong dd HCN 0,0010M cho cân bằng :



88. Tính cân bằng trong dd Fe^{3+} 0,010M và Sn^{2+} 0,010M ở pH = 0 ($[\text{H}^+] = 1\text{M}$).



89. Thêm một giọt NaOH ($V=0,03\text{ml}$) 0,001M vào 100 ml nước. Tính pH của dung dịch thu được?

90. Thêm 1 ml dung dịch HCl C(M) vào 999 ml NaNO_3 thì thu được dung dịch có pH = 6,7. Tính C.

91. Một dung dịch monoaxit HA nồng độ 0,373% có khối lượng riêng bằng 1,000g/ml và pH = 1,70. Khi pha loãng gấp đôi thì pH = 1,89. Xác định hằng số ion hóa K_a của axit (coi nhiệt độ không đổi).

92. Hãy tính độ điện li α của dung dịch axit HA 0,01M. Biết pK_a của axit HA là 3,75. Đánh giá ảnh hưởng của HCl 0,001M đến độ điện li của HA.

93. Xét một dung dịch chứa hai axit yếu HA và HL có nồng độ mol lần lượt bằng 0,02M và 0,01M. Tính độ pH của dung dịch, biết hằng số axit của HA và HL theo thứ tự là 10^{-4} và 10^{-7} .

94. Tính pH của dung dịch gồm HCN 10^{-4}M và CH_3NH_3^+ $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Cho biết

$$K_{a(\text{HCN})} = 10^{-9,35}, K_{a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)} = 10^{-10,6}.$$

95. Tính pH của dd H_2S 0,010M. Cho $K_{a1}=10^{-7,02}$; $K_{a2}=10^{-12,9}$; $K_w=10^{-14}$.

96. Tính pH trong dd Na_2CO_3 0,01M. Cho $K_{a1}=10^{-6,35}$; $K_{a2}=10^{-10,33}$; $K_w=10^{-14}$.

97. Hãy giải thích phản ứng axit – bazơ của dung dịch NaHCO_3 . Đánh giá pH của dung dịch NaHCO_3 0,020M.

98. Giải thích phản ứng axit – bazơ và tính pH của dung dịch NaHC_2O_4 0,01M.

99. a) Trộn 50 ml dung dịch HCl 0,3M với 100 ml dung dịch NH_3 0,3M thu được dung dịch A. Tính pH của dung dịch A?

b) Thêm 0,15 mol HCl vào dung dịch A thì pH của dung dịch thu được là bao nhiêu?

c) Thêm 0,15 mol NaOH vào dung dịch A. Tính pH của hỗn hợp thu được ?

Từ các kết quả trên hãy nhận xét.

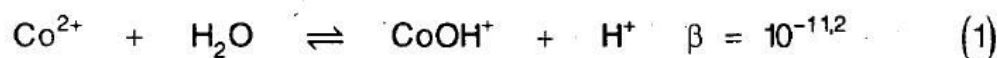
100. a) Tính đậm đặc của dung dịch axit axetic 0,2M và natri axetat 0,5M?

b) Từ giá trị đậm đặc đó, hãy tính pH của hệ sau khi thêm vào 1 lít dung dịch đậm trên ?

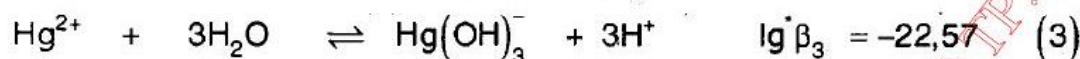
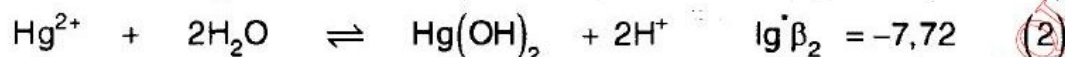
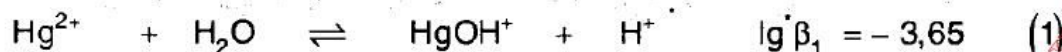
+ 0,01 mol HCl.

+ 0,01 mol NaOH.

101. Tính pH của dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M. Cho biết :



102. Tính cân bằng trong dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M ở pH = 2. Cho biết:

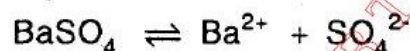


C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. + Đây là 2 chất điện li mạnh trạng thái ban đầu của dung dịch chỉ gồm các ion và H_2O : Ba^{2+} , Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , H_2O .

+ Trong dung dịch có xảy ra phản ứng hóa học: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$

+ Trạng thái cân bằng là trạng thái sau khi các cân bằng sau đây được thiết lập:

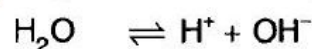
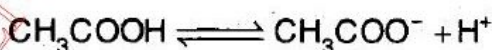


2. + Đây là dung dịch của 1 chất điện li mạnh và 1 chất điện li yếu trạng thái ban đầu của dung dịch gồm các ion, chất tan và H_2O : Ca^{2+} , OH^- , CH_3COOH , H_2O .

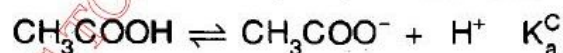
+ Trong dung dịch có xảy ra phản ứng hóa học:



+ Trạng thái cân bằng là trạng thái sau khi các cân bằng sau được thiết lập:



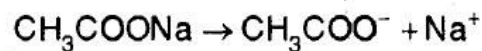
3. a) Chỉ đơn thuần là sự điện li của chất điện li yếu trong dung dịch nước:



Bởi vì sự phân li của nước là không đáng kể, nên $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_1} = \frac{[\text{H}^+]}{C_1} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_a^C}{C_1}$$

b) Trong dung dịch, ion CH_3COO^- do một chất điện li mạnh (CH_3COONa) và một chất điện li yếu tạo ra:



C_2

C_2



C_1

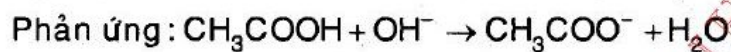
C_2



Vậy: $\alpha = \frac{x}{\text{C}_1} = \frac{[\text{H}^+]}{\text{C}_1}$ (Coi sự phân li của nước là không đáng kể)

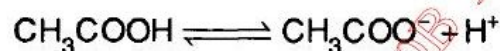
Hoặc $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] - \text{C}_2}{\text{C}_1}$

c) Tương tự câu b) trong dung dịch, ion CH_3COO^- do phản ứng của CH_3COOH phản ứng với OH^- và một chất điện li yếu CH_3COOH tạo ra:



C_1

C



$(\text{C}_1 - \text{C})$

C

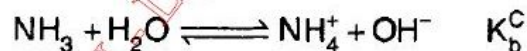


$$\rightarrow \alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{\text{C}_1} = \frac{\text{C} + x}{\text{C}_1} = \frac{\text{C} + [\text{H}^+]}{\text{C}_1}$$

* Như vậy: Độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch $\text{NaOH} >$ trong nước $>$ trong CH_3COONa (do có ion chung CH_3COO^-).

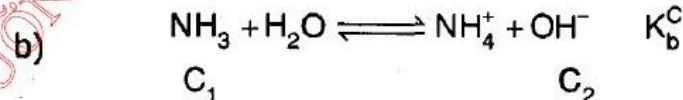
4. Tương tự bài tập 3.

a) Chỉ đơn thuần là sự điện li của chất điện li yếu trong dung dịch nước:



Bởi vì sự phân li của nước là không đáng kể, nên $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{\text{C}_1} = \frac{[\text{OH}^-]}{\text{C}_1} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_b^C}{\text{C}_1}$$



$$\Rightarrow \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{\text{C}_1} = \frac{[\text{NH}_4^+] - \text{C}_2}{\text{C}_1}$$

c) Ban đầu có phản ứng: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$



Sau đó cân bằng: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b^C \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{\text{C}_1} = \frac{[\text{OH}^-] + \text{C}}{\text{C}_1}$



d) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b^C$

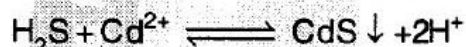
$$\begin{array}{ccc} \text{C}_1 & & \text{C}_2 \end{array}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{\text{C}_1} = \frac{[\text{OH}^-] - \text{C}_2}{\text{C}_1}$$

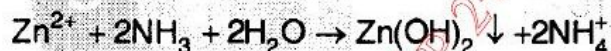
* Như vậy: Độ điện li của NH_3 trong dung dịch $\text{HCl} > \text{trong nước} > \text{trong dung dịch có các ion chung } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ hoặc } \text{NaOH}.$

5. Nhận thấy CdS , Zn(OH)_2 , AgCl là các chất ít tan, Zn(OH)_2 có tan trong NH_3 do tạo phức.

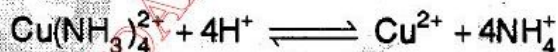
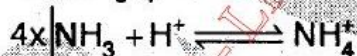
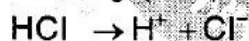
a) $\text{Cd(ClO}_4)_2 \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{ClO}_4^-$



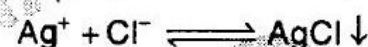
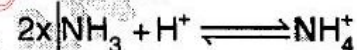
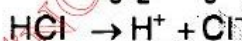
b) $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



c) $\text{Cu(NH}_3)_4\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$



d) $\text{Ag(NH}_3)_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{Ag(NH}_3)_2^+ + \text{NO}_3^-$





$C_{\text{bđ}}: C_0$

$C_{\text{pư}}: \alpha C_0$

$[\text{A}^-]: C_0(1 - \alpha)$

αC_0

αC_0

αC_0

αC_0

$$\rightarrow K_a = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_0$$

Do HA là axit yếu nên $\alpha \approx 0 \rightarrow 1 - \alpha \approx 1 \rightarrow K_a = \alpha^2 C_0 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$ (đpcm).

b) Tính gần đúng: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$ (1)

$\alpha' = \sqrt{\frac{K_a}{C_0'}}$ (2)

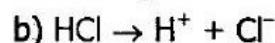
Trong đó C_0 là nồng độ HA ban đầu, C_0' là nồng độ HA sau khi pha loãng.

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow \frac{\alpha'}{\alpha} = \sqrt{\frac{C_0}{C_0'}} = 2 \rightarrow \frac{C_0}{C_0'} = \frac{V_0}{V_0'} = 4 \rightarrow \text{Pha loãng 4 lần.}$$

7. Khí SO_2 tan trong nước có các cân bằng:



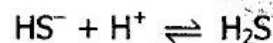
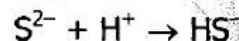
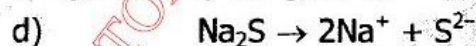
a) NaCl không ảnh hưởng đến (1, 2) $\rightarrow$ độ tan trong dung dịch NaCl tương tự như trong nước.



$\rightarrow [\text{H}^+]$ tăng $\rightarrow$ cân bằng (1, 2) chuyển dịch sang trái $\rightarrow$ độ tan giảm mạnh.



NH_4^+ là axit yếu $\rightarrow [\text{H}^+]$ tăng ít $\rightarrow$ cân bằng (1, 2) chuyển dịch sang trái không đáng kể $\rightarrow$ độ tan giảm ít.



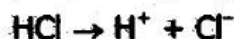
S^{2-} là một bazơ mạnh hấp thụ H^+ làm cho cân bằng (1, 2) chuyển dịch sang phải, mặt khác có phản ứng:



$\Rightarrow$ Kết quả: $S_{\text{SO}_2}(\text{Na}_2\text{S}) > S_{\text{SO}_2}(\text{NaCl}) > S_{\text{SO}_2}(\text{NH}_4\text{Cl}) > S_{\text{SO}_2}(\text{HCl})$.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 -- Cao Cự Giác

8. a) $\text{pH} = 5 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/l}$



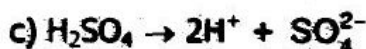
$$\rightarrow [\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 10^{-5} \text{ M.}$$

b) $\text{pH} = 13,5 \rightarrow \text{pOH} = 0,5$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-0,5} = \frac{1}{10^{0,5}} = \frac{1}{\sqrt{10}} = \frac{\sqrt{10}}{10} = 0,316 \text{ M}$$



$$\rightarrow C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] = 0,316 \text{ M.}$$

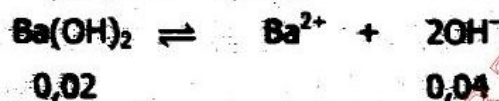


$$[\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} \text{ M.}$$

$$\rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-3} = 3.$$

d) Vì $\alpha = 0,8$ nên số mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ thực sự điện li ra ion trong 1 lít dung dịch là:

$$C = \alpha C_0 = 0,8 \cdot 0,025 = 0,02 \text{ M.}$$



$$[\text{OH}^-] = 0,04 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(4 \cdot 10^{-2}) = 1,4 \rightarrow \text{pH} = 14 - 1,4 = 12,6.$$

e) Vì $\alpha = 4,25\%$ nên số mol CH_3COOH thực sự điện li ra ion trong 1 lít dung

dịch là: $C = \alpha C_0 = \frac{4,25}{100} \cdot 0,01 = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

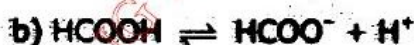


$$\rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 4,25 \cdot 10^{-4} = 3,37.$$

f) $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{p}K_a = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,75$

$$\rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(4,75 - \lg 10^{-1}) = 2,88.$$

9. a) $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ hay } 3,24\%.$



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 6,48 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$



(1)

$$[\text{HClO}]_{\text{m}} = 0,15 \cdot 10^{-4} = 0,5 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,3 \rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10}$$

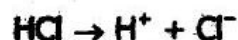
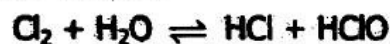
b) α) Thêm KOH vào: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$

$\rightarrow [\text{OH}^-]$ tăng $\rightarrow [\text{H}^+]$ giảm $\rightarrow \text{pH}$ tăng.

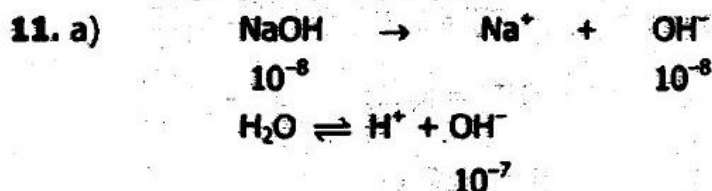
β) Thêm NaClO vào: $\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$

$\rightarrow [\text{ClO}^-]$ tăng $\rightarrow$ (1) chuyển dịch sang trái $\rightarrow [\text{H}^+]$ giảm $\rightarrow \text{pH}$ tăng.

γ) Thêm khí Cl_2 vào:



$\rightarrow [\text{H}^+]$ tăng $\rightarrow \text{pH}$ giảm.



vì $[\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} = 10^{-8} < [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \text{M} \rightarrow \text{pH} = 7$.

b) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $K_b = 10^{-4,75}$

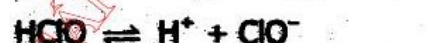
Điều kiện $[\text{OH}^-] \ll 10^{-2} \text{M} \rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C_0) = 10,625$.

c) Dung dịch đệm CH_3COOH 0,1M và CH_3COONa 0,1M

Điều kiện $[\text{H}^+] \ll 0,1 \text{M}$

Vì $C_A = C_B = 0,1 \text{M} \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 4,75$.

d) Trong dung dịch: $\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$



(2) xảy ra không đáng kể nên chỉ xét (3), ta có:



$$\Rightarrow K_a = \frac{x(10^{-3} + x)}{10^{-2} - x} = 3,4 \cdot 10^{-8} \rightarrow x = 8,68 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 3,06.$$

12. a) Dung dịch NH_3 là dung dịch bazơ yếu:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B} \rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C_B) = 11,6$$

b) Dung dịch NH_4Cl là dung dịch axit yếu NH_4^+ , ta có:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_A) = 5,1$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\left(K_a = \frac{K_w}{K_b} \right)$$

c) Dung dịch $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ là dung dịch đệm amoni:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot C_A}{C_B} \begin{cases} C_A = [\text{NH}_4^+], & C_B = [\text{NH}_3] \\ K_a = \frac{K_w}{K_b} \end{cases}$$

→ pH = 9,2.

d) Nồng độ dung dịch sau khi pha trộn: $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,4\text{M}$; $[\text{NH}_3] = 0,25\text{M}$

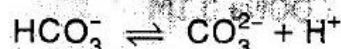
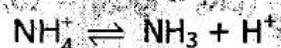
→ Dung dịch tạo thành là dung dịch đệm: $[\text{H}^+] = K_a \frac{C_A}{C_B} \rightarrow \text{pH} = 9,0$.

13. a) pH = 1; b) pH = 3; c) n = 1000 lần.

14. a = 0,15mol/l và m = 2,33g.

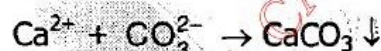
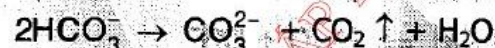
15. a) Trong dung dịch A có các ion: NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- .

Hai ion NH_4^+ và HCO_3^- điện li yếu theo phương trình điện li:



→ Dung dịch A có pH < 7.

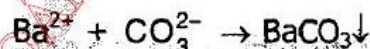
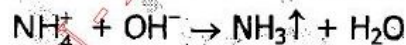
Khi đun sôi A xảy ra phản ứng:



→ Có kết tủa trắng xuất hiện và bọt khí bay ra.

b) Trong dung dịch B có các ion: Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , CO_3^{2-} .

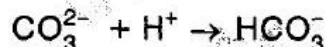
Phản ứng xảy ra khi trộn lẫn B với dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



c) Có tạo kết tủa: $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MgCO}_3 \downarrow$

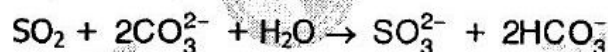
d) Thấy khí bay lên vì có phản ứng: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

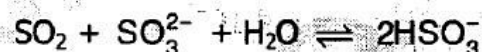
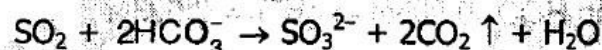
Nếu thêm từ từ dung dịch HCl và thiếu thì chỉ xảy ra phản ứng sau:



(Khi đó không thấy có bọt khí bay lên).

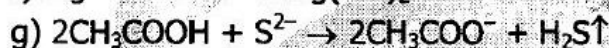
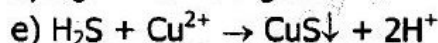
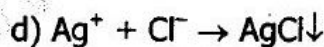
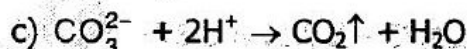
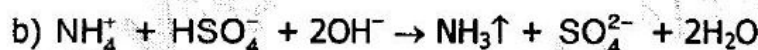
e) Có thể xảy ra các phản ứng sau:



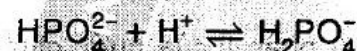


(Tính axit của SO_2 mạnh hơn CO_2 khoảng $4,5 \cdot 10^4$ lần).

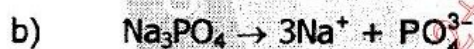
16. Phương trình ion:



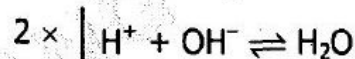
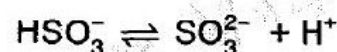
17. Hằng số cân bằng:



$$\Rightarrow K = K'_1 \cdot K_2^{-1} = 10^{-1,76} \cdot 10^{7,21} = 10^{5,45}$$



$$\Rightarrow K = K'_1 \cdot K'_2 \cdot (K_3^{-1})^2 = 10^{-1,76} \cdot 10^{-7,21} \cdot (10^{12,32})^2 = 10^{15,67}$$



$$\Rightarrow K = K'_1 \cdot K'_2 \cdot (K_w^{-1})^2 = 10^{-1,76} \cdot 10^{-7,21} \cdot 10^{28} = 10^{19,03}$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

18. Trong dung dịch axit mạnh HClO_4 $0,003\text{M} \rightarrow [\text{H}^+] = 0,003\text{M}$

$$\rightarrow [\text{S}^{2-}] = K_{\text{H}_2\text{S}} \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 1,3 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{0,1}{(0,003)^2} = 1,4 \cdot 10^{-17}$$

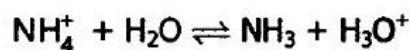
$$\Rightarrow [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,4 \cdot 10^{-17} = 2,8 \cdot 10^{-21} < T_{\text{MnS}} = 3 \cdot 10^{-14}$$

$\rightarrow \text{MnS}$ không kết tủa.

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,4 \cdot 10^{-17} = 2,8 \cdot 10^{-21} > T_{\text{CuS}} = 8 \cdot 10^{-37}$$

$\rightarrow \text{CuS}$ kết tủa.

19. a) Áp dụng công thức (1.17) ta có: $\text{pH} = \frac{1}{2}(4,75 - \lg 0,1) = 2,87$



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,75}} = 10^{-9,25}$$

Áp dụng công thức (1.17) ta có: $\text{pH} = \frac{1}{2}(9,25 - \lg 0,1) = 5,125$.

20. Với dung dịch này, chỉ có thể bỏ qua được sự phân li của nước chứ không bỏ qua được sự phân li của axit vì $\text{p}K_a$ của nó tương đối lớn. Do đó để tính pH ta áp dụng phương trình (1.16):

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \cdot \frac{10^{-3} - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}^+]^2 + 10^{-3}[\text{H}^+] - 10^{-6} = 0 \Leftrightarrow [\text{H}^+] = 6,2 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 3,21.$$

21. Vì axit H_3PO_4 có $K_1 \gg K_2$ và K_3 nên thực tế coi dung dịch chỉ có một cân bằng:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (1)$$

Thay $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+]$ và $[\text{H}_3\text{PO}_4] = C - [\text{H}^+]$ vào (1) thu được:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0,1 - [\text{H}^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3} \rightarrow [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-2,5} \rightarrow \text{pH} = 1,8.$$

22. a) Áp dụng công thức (1.20) ta có:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4,6 - \lg 0,1) = 11,2$$



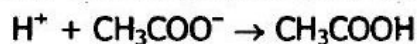
$$\rightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = 10^{-4,79} \rightarrow pK_b = 4,79$$

Áp dụng công thức (1.20) ta có:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_B) = 14 - \frac{1}{2}(4,79 - \lg 0,01) = 10,6.$$

23. a) Áp dụng công thức (1.23) ta có: $pH = 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75$

b) Khi thêm HCl vào dung dịch đệm trên thì thực tế xảy ra:



$$\rightarrow [CH_3COO^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09M$$

$$[CH_3COOH] = 0,1 + 0,01 = 0,11M.$$

Áp dụng (1.23) ta có: $pH = 4,75 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,75 - 0,087 = 4,66$

$\Rightarrow$ Khi thêm $10^{-2}mol$ HCl vào 1 lít dung dịch đệm có thành phần như trên thì pH của nó chỉ giảm đi 0,087 đơn vị pH.

Nhưng nếu thêm $10^{-2}mol$ HCl vào 1 lít nước cất thì pH sẽ giảm đi từ 7 $\rightarrow$ 2 tức là 5 đơn vị pH.

24. $pK_a \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 14 - pK_b(NH_3) = 14 - 4,75 = 9,25$

$$\rightarrow pH = 9,25 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25.$$

25. a) $\alpha = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{1} = 0,004$

b) $[H^+] = 1,4 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-12}M.$

c) Sau khi pha loãng 100 lần có nồng độ CH_3COOH là:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{1}{100} = 0,01M$$

Nồng độ CH_3COOH đã điện li là $4,08 \cdot 10^{-4}M$

$\rightarrow$ Độ điện li của axit trong dung dịch mới là:

$$\alpha = \frac{4,08 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4,08 \cdot 10^{-2} > 4 \cdot 10^{-3}$$

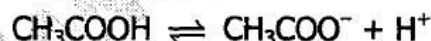
$\rightarrow$ Khi pha loãng dung dịch, độ điện li của chất điện li yếu tăng lên.

d) Khi thêm muối CH_3COONa :



làm tăng nồng độ ion CH_3COO^- nên cân bằng:

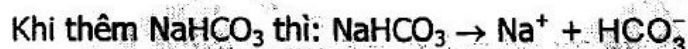
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch làm giảm $[\text{H}^+]$ và tăng $[\text{OH}^-]$.

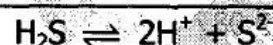
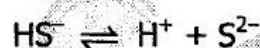
(Chú ý: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$).

$$26. \alpha = \frac{1,34 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-2}} = 3,35 \cdot 10^{-3}$$



làm tăng nồng độ HCO_3^- dẫn đến cân bằng (1) chuyển dịch theo chiều nghịch nên độ điện li giảm và $[\text{H}^+]$ cũng giảm.

$$27. a) [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{M}$$



$$\rightarrow K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \rightarrow [\text{S}^{2-}] = K \cdot \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}{10^{-4}} = 10^{-17}$$

b) Theo câu a) ta có: $[\text{S}^{2-}] = 10^{-17} \text{M}$. Suy ra:

$$[\text{S}^{2-}][\text{Mn}^{2+}] = 10^{-17} \cdot 10^{-2} = 10^{-19} < T_{\text{MnS}}$$

→ Không tạo kết tủa MnS .

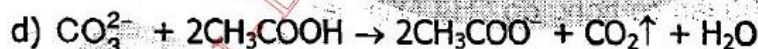
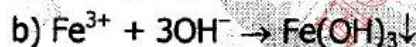
$$[\text{S}^{2-}][\text{Co}^{2+}] = 10^{-17} \cdot 10^{-2} = 10^{-19} > T_{\text{CoS}}$$

→ Có tạo kết tủa CoS .

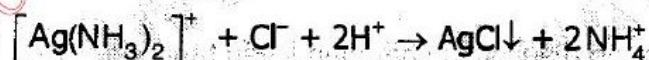
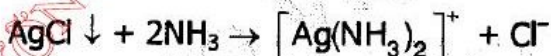
$$[\text{S}^{2-}][\text{Ag}^+]^2 = 10^{-17} \cdot (10^{-2})^2 = 10^{-21} > T_{\text{Ag}_2\text{S}}$$

→ Có tạo kết tủa Ag_2S .

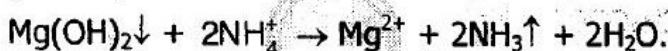
28. a) Không xảy ra.

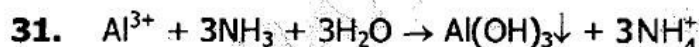


29. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (màu trắng)

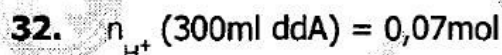
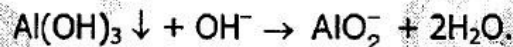


30. $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ (màu trắng)





(keo trắng)



Gọi thể tích dung dịch B là V_B (lít) ta có: $n_{\text{OH}^-} = 0,2.V_B + 0,29.V_B = 0,49.V_B$

Khi trộn A với B ta có: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Dung dịch sau khi trộn có $\text{pH} = 2 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2}$

$$\rightarrow [\text{H}^+]_{\text{dư}} = \frac{(0,07 - 0,49.V_B)}{0,3 + V_B} = 10^{-2} = 0,01 \rightarrow V_B = 0,134\text{lít}$$

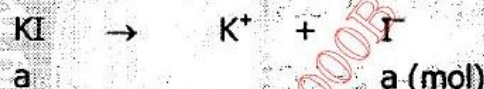
33. a) Trong dung dịch bão hòa PbI_2 có:



$\rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ và $[\text{I}^-] = 3,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$

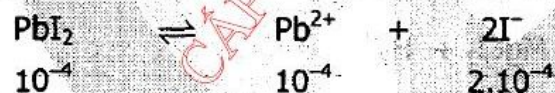
b) Từ (1) ta có: $T_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = (1,5 \cdot 10^{-3})(3,0 \cdot 10^{-3})^2 = 13,5 \cdot 10^{-9}$

c) Trong dung dịch KI có:



Gọi a là số mol KI thêm vào và S là độ tan của PbI_2 sau khi đã thêm KI. Theo bài ra ta có: $1,5 \cdot 10^{-3} = 15S \rightarrow S = 10^{-4} \text{ (M)}$

Trong dung dịch mới có:

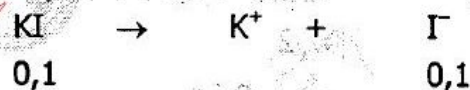


Vì nhiệt độ không đổi nên $T_{\text{PbI}_2} = 13,5 \cdot 10^{-9}$

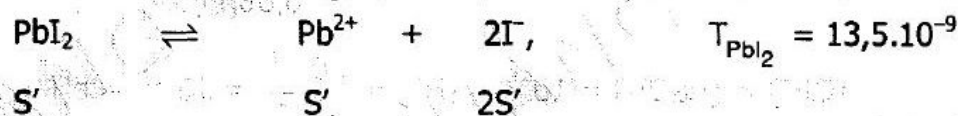
$$\Rightarrow T_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 10^{-4}(2 \cdot 10^{-4} + a)^2 = 13,5 \cdot 10^{-9}$$

$$\Leftrightarrow a^2 + 4 \cdot 10^{-4}a - 1,3496 \cdot 10^{-4} = 0 \rightarrow a = 1,1419 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

d) Khi hòa tan:



Gọi S' là độ tan của PbI_2 trong dung dịch KI 0,1M:

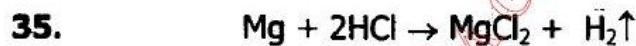
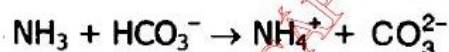
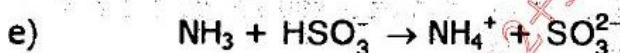
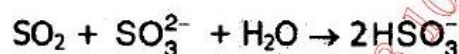
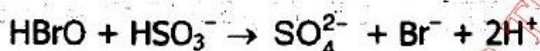
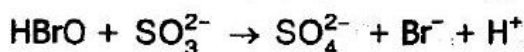
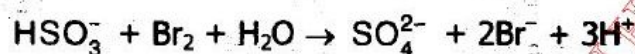
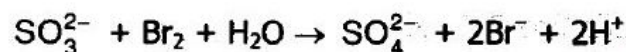
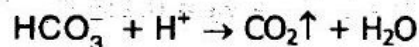
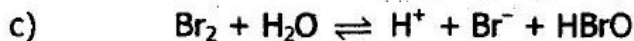
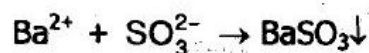
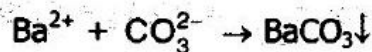
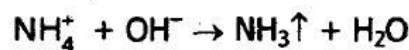
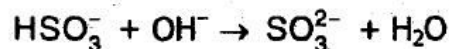
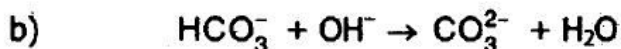
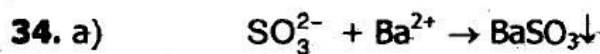


$$\Rightarrow T_{\text{PbI}_2} = S'(2S' + 0,1)^2 = 13,5 \cdot 10^{-9}$$

Điều kiện $S' \ll 0,1 \rightarrow 2S' + 0,1 \approx 0,1$

$$\Rightarrow 0,1.S' = 13,5 \cdot 10^{-9} \rightarrow S' = 13,5 \cdot 10^{-8} \text{ (thỏa mãn điều kiện)}$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



$0,1 \rightarrow 0,2$

$\rightarrow n_{\text{HCl dư}} = 0,3 - 0,2 = 0,1 \text{ mol} \rightarrow [\text{H}^+] = 1\text{M} \rightarrow \text{pH} = 0$

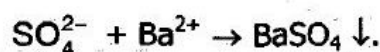
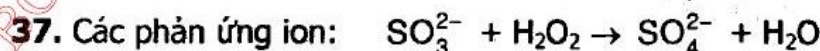
Chú ý: Nếu $[\text{H}^+] > 1\text{M}$ thì $\text{pH} < 0$ do đó để $\text{pH} > 0$ thì dung dịch phải không quá đặc ($< 1\text{M}$).

36. $n_{\text{HCl}} = 0,04 \cdot 0,5 = 0,02 \text{ mol} < n_{\text{NaOH}} = 0,06 \cdot 0,5 = 0,03 \text{ mol}$



$\rightarrow n_{\text{NaOH dư}} = 0,01 \text{ mol} \rightarrow C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = \frac{0,01}{0,06 + 0,04} = 0,1\text{M}$

$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 10^{-1} \rightarrow [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \rightarrow \text{pH} = 13$



38. Hòa tan các chất vào nước, thu được các dung dịch, sau đó phân biệt:

- Muối ăn: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$
- Giấm: $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- Bột nở: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$ (khí mùi khai)
- Phèn chua: $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$
(keo trắng)
- Muối iot: $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{OH}^-$
 I_2 làm hồ tinh bột có màu xanh.

39. a) $n_{\text{AgNO}_3} = 0,5\text{mol}$; $n_{\text{HCl}} = 0,6\text{mol}$



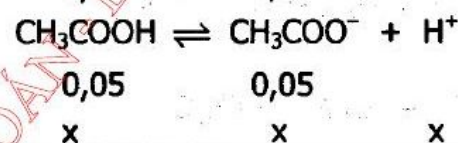
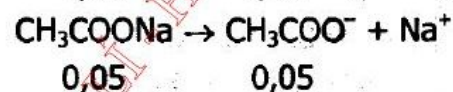
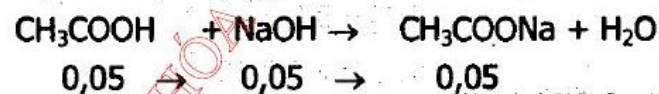
$$800\text{ml ddA} \begin{cases} \text{HNO}_3 : 0,5\text{mol} \\ \text{HCl dư} : 0,1\text{mol} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C_{\text{M}}(\text{HNO}_3) = \frac{0,5}{0,8} = 0,625\text{M} \\ C_{\text{M}}(\text{HCl}) = \frac{0,1}{0,8} = 0,125\text{M} \end{cases}$$

$$\text{b) } m_{\text{ddA}} = \underbrace{m_{\text{ddAgNO}_3}}_{500 \cdot 1,2} + \underbrace{m_{\text{ddHCl}}}_{300 \cdot 1,5} - \underbrace{m_{\text{AgCl} \downarrow}}_{143,5 \cdot 0,5} = 978,25\text{g}$$

$$C\%(\text{HNO}_3) = \frac{63 \cdot 0,5}{978,25} \cdot 100 = 3,22\%$$

$$C\%(\text{HCl}) = \frac{36,5 \cdot 0,1}{978,25} \cdot 100 = 0,37\%$$

40. Xét 1 lít dung dịch CH_3COOH 0,1M $\rightarrow n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1\text{mol}$



$$\frac{x(x + 0,05)}{(0,05 - x)(0,05 + x)}$$

$$K_a = \frac{\frac{x(x + 0,05)}{1,5}}{0,05 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 2,7 \cdot 10^{-5}$$

$$\rightarrow [\text{H}^+] = \frac{2,7 \cdot 10^{-5}}{1,5} = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,7$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

41. Trong dung dịch X:

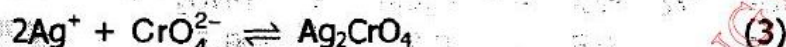


$$(1) \rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] = \frac{0,01 \cdot 30}{20 + 30} = 6 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$(2) \rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{0,01 \cdot 20}{20 + 30} = 4 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{K}^+] = 2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

Sau khi trộn, trong dung dịch X có cân bằng sau:



Để kết luận có hay không có Ag_2CrO_4 tạo ra, ta tính tích số nồng độ Q của các ion Ag^+ và CrO_4^{2-} rồi so sánh với tích số tan $T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

$$Q = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (6 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (4 \cdot 10^{-3}) = 1,4 \cdot 10^{-7}$$

Vì $Q \gg T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} \rightarrow$ có kết tủa tạo thành theo phương trình (3).

$$\rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{dư}} = 4 \cdot 10^{-3} - \frac{6 \cdot 10^{-3}}{2} = 10^{-3} \text{M}$$

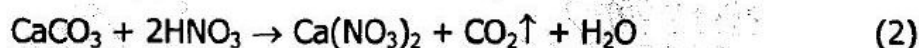
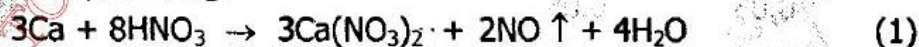
Do CrO_4^{2-} còn dư nên chắc chắn rất ít lượng dư Ag^+ còn lại trong dung dịch X.

$$\text{Thật vậy: } T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

$$\rightarrow [\text{Ag}^+]^2 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-12} \rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-9}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\rightarrow \text{Nồng độ ion trong dung dịch X là: } \begin{cases} [\text{K}^+] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{M} \\ [\text{NO}_3^-] = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{M} \\ [\text{Ag}^+] = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{M} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{M} \end{cases}$$

42. Phương trình phản ứng:



$$\text{a) Khí B } \begin{cases} \text{NO} : \frac{2x}{3} \\ \text{CO}_2 : y \end{cases} \rightarrow M_B = \frac{\frac{2x}{3} \cdot 30 + y \cdot 44}{\frac{2x}{3} + y} = 18,5 \cdot 2 = 37 \rightarrow 2x = 3y \quad (3)$$

Mặt khác theo bài ra: $40x + 100y = 16$ (4)

Giải hệ (3, 4) $\rightarrow x = 0,15\text{mol}$ và $y = 0,1\text{mol}$

$\rightarrow m_{\text{Ca}} = 40.0,15 = 6\text{g}$ và $m_{\text{CaCO}_3} = 100.0,1 = 10\text{g}$:

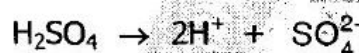
b) $n_{\text{HNO}_3 \text{ dư}} = \frac{8x}{3} + 2y = 0,6\text{mol} \rightarrow n_{\text{HNO}_3 \text{ dư}} = 0,65 - 0,6 = 0,05\text{mol}$

$\rightarrow$ Dung dịch A $\begin{cases} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : x + y = 0,25\text{mol} \\ \text{HNO}_3 : 0,05\text{mol} \end{cases}$

c) $V_{\text{ddc}} = 0,5\text{lít}$ mà $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

$\rightarrow [\text{H}^+]_{\text{ddc}} = \frac{0,05}{0,5} = 0,1\text{M} \rightarrow \text{pH} = 1.$

43. $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98.100}{100.98} = 1\text{mol}$

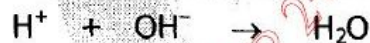


1 2

a) $[\text{H}^+] = 2\text{mol/l}$

b) x lít dung dịch $\text{NaOH } 1,8\text{M} \rightarrow n_{\text{OH}^-} = 1,8x \text{ mol}$

$\alpha) \text{pH} = 1 \rightarrow [\text{H}^+] = 0,1\text{mol/l} \rightarrow \text{H}^+ \text{ dư (OH}^- \text{ hết):}$



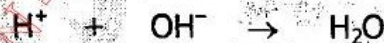
$n_{\text{bđ}}:$ 2 1,8x

$n_{\text{pư}}:$ 1,8x 1,8x

$n_s:$ (2 - 1,8x) 0

$\Rightarrow \frac{2 - 1,8x}{1 + x} = 0,1 \rightarrow x = 1\text{lít}$

$\beta) \text{Khi pH} = 13 \rightarrow \text{pOH} = 1 \rightarrow [\text{OH}^-] = 0,1\text{mol/l} \rightarrow \text{OH}^- \text{ dư (H}^+ \text{ hết)}$



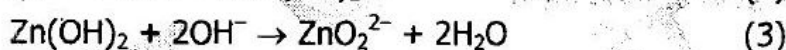
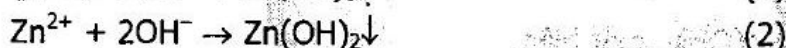
$n_{\text{bđ}}:$ 2 1,8x

$n_{\text{pư}}:$ 2 2

$n_s:$ 0 (1,8x - 2)

$\Rightarrow \frac{1,8x - 2}{1 + x} = 0,1 \rightarrow x = 1,235\text{lít}.$

44. Các phương trình ion:



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\text{Từ (2, 3)} \rightarrow n_{\text{Zn}^{2+}} = n_{\text{Zn(OH)}_2} = n_{\text{ZnO}_2^{2-}} = \frac{1}{2} n_{\text{OH}^-(3)} = \frac{200.2}{1000.2} = 0,2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^-(2)} = 0,2.2 = 0,4 \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^-(1)} = 0,35.2 - 0,4 = 0,3 \text{ mol}$$

$$\text{Từ (1)} \rightarrow n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1}{3} n_{\text{OH}^-(1)} = 0,1 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{1}{2} n_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Dung dịch X} \begin{cases} \text{ZnSO}_4 : C_M = \frac{0,2}{0,1} = 2M \\ \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 : C_M = \frac{0,05}{0,1} = 0,5M \end{cases}$$

45. a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ và NaOH là các chất điện li mạnh nên nồng độ Mg^{2+} và ion OH^- lúc ban đầu bằng nồng độ của muối và của xút. Nồng độ các ion sau khi trộn

$$C_2 \text{ được tính bằng công thức sau: } C_2 = C_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

Trong đó: C_1 – Nồng độ ion trước khi trộn.

V_1 – Thể tích dung dịch trước khi trộn có nồng độ ion là C_1 .

$(V_1 + V_2)$ – Thể tích dung dịch sau khi trộn.

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = (1,5 \cdot 10^{-3}) \cdot \frac{100}{150} = 10^{-3} M$$

$$C_{\text{OH}^-} = (3 \cdot 10^{-5}) \cdot \frac{50}{150} = 10^{-5} M$$

$$\Rightarrow Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-3} \cdot (10^{-5})^2 = 10^{-13} < T_{\text{Mg(OH)}_2}$$

→ Không có kết tủa Mg(OH)_2 .

b) Sau khi trộn, thể tích dung dịch tăng gấp đôi, nên nồng độ mỗi chất giảm đi một nửa:

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{bd}} = 10^{-3} M \text{ và } [\text{NH}_3]_{\text{bd}} = 2 \cdot 10^{-3} M.$$

Trước hết tính $[\text{OH}^-]$ trong dung dịch NH_3 $2 \cdot 10^{-3} M$ với giả thiết là chưa xảy ra kết tủa Mg(OH)_2 :

$$K_b \cdot C_b = 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-3} > 10^{-12} \text{ và } \frac{C_b}{K_b} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{1,58 \cdot 10^{-5}} > 100$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} \rightarrow [\text{OH}^-]^2 = K_b \cdot C_b = 3,16 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow Q = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{bd}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{bd}}^2 = 10^{-3} \cdot (3,16 \cdot 10^{-8}) = 3,16 \cdot 10^{-11} > T_{\text{Mg(OH)}_2}$$

→ Có kết tủa Mg(OH)_2 xuất hiện.

$$46. a) m_{AB(SO_4)_2} = 640 \cdot \frac{5,5}{100} = 35,2g$$

Gọi x là số mol $AB(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bị kết tinh

⇒ Dung dịch sau khi kết tinh có:

$$m_t = m_{AB(SO_4)_2} = (35,2 - 258x)g$$

$$m_{\text{dung dịch}} = 640 - 320 - 474x = (320 - 474x)g$$

$$\text{Nồng độ dung dịch: } C\% = \frac{35,2 - 258x}{320 - 474x} = \frac{5,5}{100} \rightarrow x = 0,0758 \text{ mol}$$

⇒ Khối lượng $AB(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kết tinh là $474 \cdot 0,0758 = 35,93g$.

$$b) B_2O_n \rightarrow \%m_O = \frac{16n}{2B + 16n} \cdot 100$$

$$B(OH)_n \rightarrow \%m_{OH} = \frac{17n}{B + 17n} \cdot 100$$

$$\text{Theo bài ra: } \frac{\frac{16n}{2B + 16n}}{\frac{17n}{B + 17n}} = \frac{208}{289} \rightarrow B = 9n \rightarrow \begin{cases} n = 3 \\ B = 27 \end{cases} \quad (Al)$$

Từ $AB(SO_4)_2 = 258 \rightarrow A = 39(K)$. Vậy $AB(SO_4)_2$ là $KAl(SO_4)_2$.

47. Điều kiện cần thiết để kết tủa không tạo thành là:

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 < 7,1 \cdot 10^{-12}$$

$$\rightarrow [OH^-] < \left[\frac{7,1 \cdot 10^{-12}}{[Mg^{2+}]} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{7,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-3}} \right]^{\frac{1}{2}} = 8 \cdot 10^{-5}$$

Mặt khác, OH^- tham gia vào cân bằng:

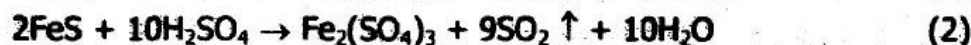
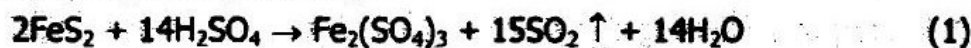


$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Để cho $[OH^-] < 8 \cdot 10^{-5} \rightarrow [NH_4^+]$ cần thiết là:

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl] > \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{8 \cdot 10^{-5}} = 2,2 \cdot 10^{-3} M.$$

48. Các phương trình phản ứng:



$$\Rightarrow A \text{ là } SO_2: n_{SO_2} = \frac{15}{2} \cdot 0,002 + \frac{9}{2} \cdot 0,003 = 0,0285 \text{ mol}$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Theo (3): $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}(\text{ddY}) = \frac{2n_{\text{SO}_2}}{5} = 0,0114 \text{ mol}$



Dung dịch Y có pH = 2 $\rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2} = 0,01 \text{ mol/l}$

$$\rightarrow V_{\text{ddY}} = \frac{0,0228}{0,01} = 2,28 \text{ lít.}$$

49. a) Tính pH của dung dịch FeCl_3 0,05M.



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 4 \cdot 10^{-3} \quad (*)$$

K quá nhỏ $\rightarrow$ lượng Fe^{3+} bị thủy phân rất nhỏ so với lượng Fe^{3+} ban đầu, ta có:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,05} = 4 \cdot 10^{-3} \rightarrow [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 1,85.$$

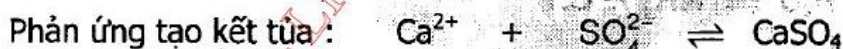
b) pH mà dung dịch phải có để 95% muối sắt (III) không bị thủy phân:

$$\frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{5}{95}$$

Thay vào (*), ta có: $K = \frac{5}{95} [\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \rightarrow [\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-2} \rightarrow \text{pH} = 1,12.$

50. Sau khi pha loãng dung dịch X và thêm Na_2SO_4 vào ta có:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,02}{0,4} = 0,05\text{M} \text{ và } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 0,2}{0,4} = 0,05\text{M}$$



$$\begin{array}{ccc} C_{\text{bđ}} : & 0,05 & 0,05 \\ C_{\text{pư}} : & x & x \\ []_{\text{cb}} : & 0,05 - x & 0,05 - x \end{array}$$

$$\Rightarrow T = (0,05 - x) \cdot (0,05 - x) = 2,5 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 0,045\text{M}$$

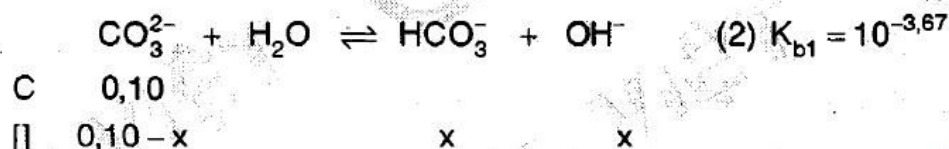
$$\Rightarrow n_{\text{CaSO}_4} = \frac{0,045 \cdot 400}{1000} = 0,018 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 0,018 \cdot 136 = 2,448 \text{ g.}$$

51. Các cân bằng xảy ra trong dung dịch:





$K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_w$ nên cân bằng (2) là chủ yếu.



Kết quả tính cho ta : $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 4,62 \cdot 10^{-3}$; $\text{pOH} = 2,34$; $\text{pH} = 11,66$

$$\Leftrightarrow \frac{0,1 \cdot h}{(K_{a1} + h)} + \frac{0,1 \cdot h}{(K_{a2} + h)} = \frac{10^{-14}}{h} \quad (**)$$

Với $K_{a1} = 10^{-9,35}$ và $K_{a2} = 10^{-9,24}$, ta thấy $K_{a1} \approx K_{a2} \gg h$
 $\Rightarrow (K_{a1} + h) \approx K_{a1}$; $(K_{a2} + h) \approx K_{a2}$. Thay vào (**) ta được:

$$\frac{0,1 \cdot h}{K_{a1}} + \frac{0,1 \cdot h}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{h} \Leftrightarrow 0,1 \cdot (K_{a1} + K_{a2}) \cdot h^2 = 10^{-14} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}$$

$$\Leftrightarrow 0,1(10^{-9,35} + 10^{-9,24})h^2 = 10^{-14} \cdot 10^{-9,35} \cdot 10^{-9,24}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} h = 5,0 \cdot 10^{-12} \\ h = -5,0 \cdot 10^{-12} \text{ (loại)} \end{cases}$$

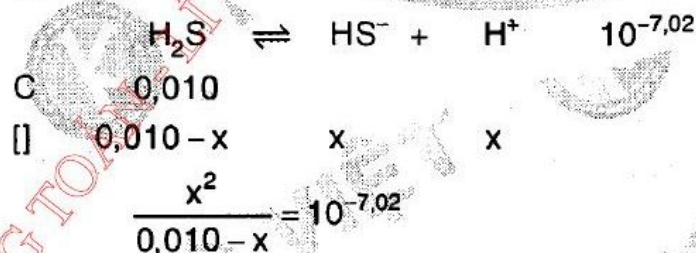
$$h = 5,0 \cdot 10^{-12} \ll K_{a1}, K_{a2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(5,0 \cdot 10^{-12}) = 11,30$$

52. Các cân bằng xảy ra trong dung dịch:



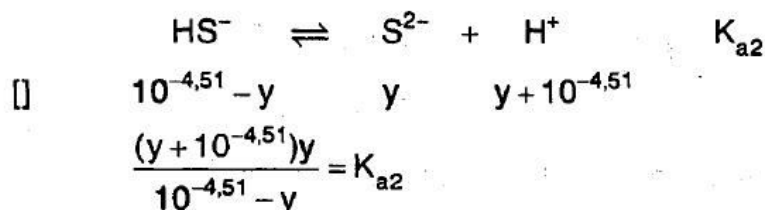
Vì $K_{a1} \gg K_{a2} \approx K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu



$$\text{Với } x \ll 0,010 \rightarrow x = 10^{-4,51} \ll 0,010$$

$$\text{Vậy } [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 10^{-4,51} \rightarrow \text{pH} = 4,51$$

Để tính nồng độ của ion S^{2-} ta dùng cân bằng (2) có kể đến nồng độ các ion đã tính được từ trước :

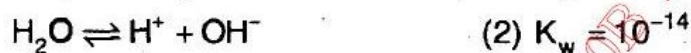
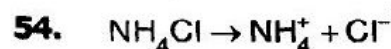


Với $y \ll 10^{-4,51}$ $y = K_{a2} = 10^{-12,9} \ll 10^{-4,51}$, vậy $[\text{S}^{2-}] = 10^{-12,9}$ bằng đúng giá trị K_{a2} , không phụ thuộc nồng độ đa axit.

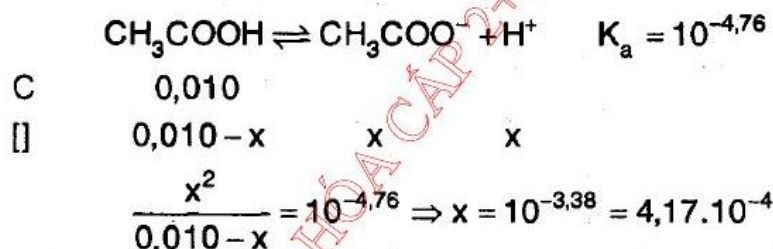


Tính gần đúng : $\text{pH} = 9,24 + \lg \frac{0,070}{0,050} = 9,38$; $\text{pOH} = 4,62$

$[\text{OH}^-] = 10^{-4,62} \ll C_a, C_b$ vậy giá trị pH tính được là đúng.



Bởi vì $K_{a1}C_1 (10^{-6,76}) \gg K_{a2}C_2 (10^{-10,24}) > K_w$ nên có thể tính $[\text{H}^+]$ theo (3):



$[\text{H}^+] = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{M}; \text{pH} = 3,38$

Từ cân bằng (1): $\text{NH}_3 = \frac{0,10}{10^{-3,38}} \cdot 10^{-9,24} = 10^{-6,86} \ll 10^{-3,38}$, vậy sự phân li của

NH_4^+ là không đáng kể đối với axit axetic.

55. Vì lực ion $< 1 \cdot 10^{-3}$, nên hệ số hoạt độ của các ion được tính theo phương trình

Đơbai-Hucken: $\lg f_i = 0,5Z_i^2 \sqrt{I}$.

- Xét cân bằng: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

$$K_{(a)} = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{A}^-)}{(\text{HA})} = K^C \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}}$$

- Tính hệ số hoạt độ:

+ Coi $f_{HA}=1,0$ (phân tử không tích điện).

+ Vì ở lực ion $<10^{-3}$, nên áp dụng phương trình Debye-Hucken ta có:

$$\lg f_{H^+} = \lg f_{A^-} = -0,5\sqrt{1,0 \cdot 10^{-3}} = -0,0158 \Rightarrow f_{H^+} = f_{A^-} = 0,96$$

$$\text{Vậy } K^C = 1,05 \cdot 10^{-7} \cdot (0,96)^{-2} = 1,14 \cdot 10^{-7}.$$

56. Vì lực ion cao, nên hệ số hoạt độ của các ion được tính theo phương trình

$$\text{Phương trình Debye: } \lg f_i = 0,5Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right)$$

- Xét cân bằng: $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$

$$K_{(a)} = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HCOO}^-)}{(\text{HCOOH})} = K^C \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{\text{HCOO}^-}}{f_{\text{HCOOH}}} = 10^{-3,75}$$

- Tính hệ số hoạt độ:

+ Coi $f_{HA}=1,0$ (phân tử không tích điện).

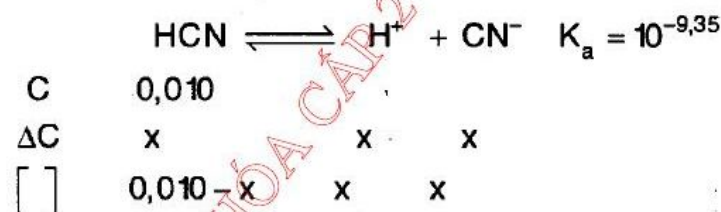
+ Vì ở lực ion cao, nên áp dụng phương trình Debye ta có:

$$\lg f_{H^+} = \lg f_{\text{HCOO}^-} = -0,5 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,10}}{1 + \sqrt{0,10}} - 0,2 \cdot 0,10 \right) = -0,110 \Rightarrow f_{H^+} = f_{\text{HCOO}^-} = f_i = 0,91$$

$$\text{Vậy } K^C = K_a \cdot (f_i)^{-2} = 10^{-3,75} \cdot (0,91)^{-2} = 2,15 \cdot 10^{-4}.$$

57. Bởi vì $K_a=10^{-9,35}$ là rất bé nên sự phân li của HCN xảy ra không đáng kể.

Với tọa độ phản ứng x ta có:



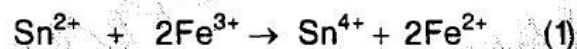
$$\Rightarrow \frac{x^2}{0,010 - x} = 10^{-9,35}. \text{ Với } x \ll 0,010 \text{ ta có:}$$

$$x = \sqrt{10^{-9,35} \cdot 10^{-2}} = 10^{-5,675} \ll 0,010.$$

$$\text{Vậy, ta chấp nhận } x = [\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = 10^{-5,675} = 2,11 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$\text{và } [\text{HCN}] = 0,010 - x = 0,010 \text{M}.$$

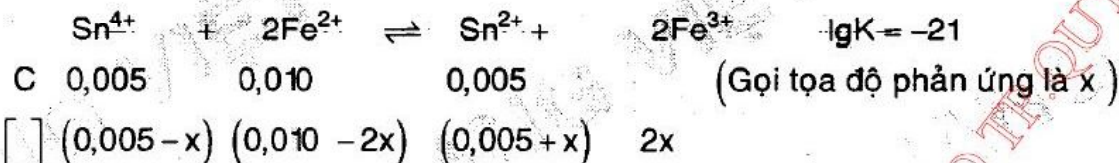
58. Trong trường hợp K rất lớn nghĩa là phản ứng xảy ra rất mạnh theo chiều thuận thì cần xác định TPGH và tính theo theo cân bằng ngược lại với cân bằng đã cho. Vì K rất lớn, coi như phản ứng xảy ra hoàn toàn. Cần xác định TPGH như sau:



$$\begin{array}{ccc} \text{C}^0 & 0,010 & 0,010 \\ \Delta \text{C} & -0,005 & -0,010 \\ \text{C} & 0,005 & - \end{array} \quad x_{\max} = 0,010 / 2 = 0,005$$

$$\begin{array}{ccc} \Delta \text{C} & -0,005 & -0,010 \\ \text{C} & 0,005 & - \end{array} \quad \begin{array}{ccc} & 0,005 & 0,010 \end{array}$$

Cân bằng có thể có là cân bằng ngược lại với (1):



Theo ĐLTDKL: $\frac{(2x)^2(5 \cdot 10^{-3} + x)}{(5 \cdot 10^{-3} - x)(0,010 - 2x)} = 10^{-21} \rightarrow 2x = 10^{-12,5} = [\text{Fe}^{3+}]$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,010 - 2x = 0,010 \text{ M}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} + x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{Sn}^{4+}] = 5 \cdot 10^{-3} - x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

59. Vì $[\text{H}^+]$ do HCl phân li ra gần bằng $[\text{H}^+]$ do H_2O phân li ra nên không thể bỏ qua cân bằng nào cả.

Cách 1: Áp dụng điều kiện proton

$$\text{Sau khi trộn: } C_{\text{HCl}} = 1 \cdot C / 10^3 = 10^{-3} \cdot C$$

$$\text{Áp dụng ĐKP: } [\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-]$$

$$\rightarrow 10^{-6,7} = 10^{-3} \cdot C + 10^{-14} / 10^{-6,7} \rightarrow C = 10^3 \cdot (10^{-6,7} - 10^{-7,3}) = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$$

Cách 2: Tính theo cân bằng



$$\begin{array}{ccc} \text{C} & 10^{-3} \cdot C & \\ [] & 10^{-3} \cdot C + x & x \end{array}$$

$$(10^{-3} \cdot C + x) \cdot x = 10^{-14} \text{ Mặt khác } 10^{-3} \cdot C + x = 10^{-6,7}$$

$$\rightarrow C = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

60. Khi pha loãng dd thì nồng độ giảm còn một nửa, hằng số cân bằng không đổi.

Vì pH = 1,70 và 1,89 nên có thể bỏ qua sự phân li của H_2O .



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

Bỏ qua sự phân li của nước, ta có: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$

và C (nồng độ mol của axit) = $[\text{A}^-] + [\text{HA}]$

$$\text{Thay } [\text{H}^+] = [\text{A}^-] \text{ và } [\text{HA}] = C - [\text{H}^+] \text{ vào (2), ta được } K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

$$\text{Khi pH} = 1,70 \text{ thì } [\text{H}^+] = 10^{-1,70} = 0,0200; \text{ khi pH} = 1,89 \text{ thì } [\text{H}^+] = 10^{-1,89} = 0,0129$$

Thay các kết quả này vào (3) ta được hệ phương trình:

$$\begin{cases} K_a = \frac{0,02^2}{C - 0,02} \\ K_a = \frac{0,0129^2}{\frac{C}{2} - 0,0129} \end{cases}$$

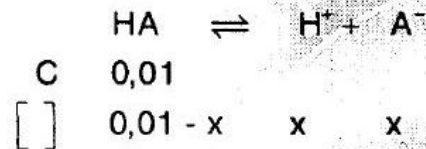
Giải hệ phương trình ta được $C = 0,0545$ và $K_a = 0,0116$.

Vậy $C = 0,0545 \text{ mol/l}$ và $K_a = 0,0116$.

- 61.** Khi thêm axit mạnh vào dd axit yếu làm tăng nồng độ ion H^+ , nên làm giảm độ điện li của axit yếu.

Vì $K_a \cdot C_{HA} \gg K_w \rightarrow$ Bỏ qua sự phân li của nước

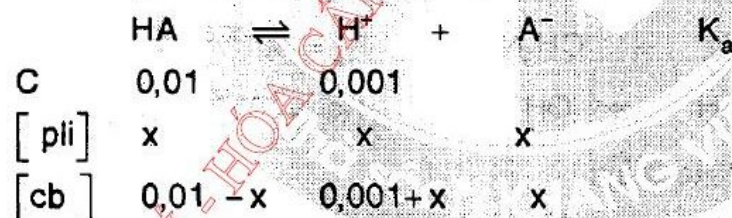
Xét cân bằng:



$$\rightarrow \frac{x^2}{0,01 - x} = K_a = 10^{-3,75} \rightarrow x = 1,248 \cdot 10^{-3} = [A^-]$$

$$\rightarrow \alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{1,248 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 0,1248 = 12,48\% = 0,1248 = 12,48\%$$

Ảnh hưởng của HCl đến cân bằng



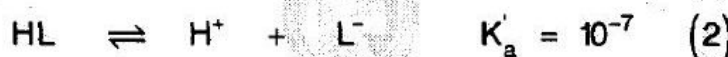
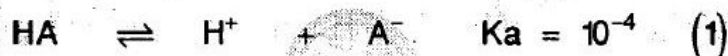
$$\frac{(0,001 + x)x}{0,01 - x} = 10^{-3,75} \rightarrow x = 8,69 \cdot 10^{-4} M$$

$$\text{Vậy } \alpha = \frac{8,69 \cdot 10^{-4}}{0,01} \cdot 100\% = 8,69\%$$

Vậy độ điện li của dung dịch giảm khi trong dung dịch có mặt axit mạnh.

- 62.** Vì trong dung dịch xảy ra cả 3 cân bằng đều cho ra proton nên ta phải tính cho cả 3 cân bằng.

Xét các cân bằng:



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

So sánh (1), (2) và (3) ta thấy: $K_{a(HA)} \cdot C_{HA} \approx K_{a(HL)} \cdot C_{HL} \gg K_W$.

→ Bỏ qua (3) → Tính cân bằng của hệ theo ĐKP

$$h = [H^+] = [A^-] + [L^-]$$

$$\rightarrow h = \frac{K_a \cdot [HA]}{h} + \frac{K'_a \cdot [HL]}{h} \rightarrow h = \sqrt{K_a \cdot [HA] + K'_a \cdot [HL]} \quad (4)$$

Trước hết chấp nhận $[HA]_0 \approx C_{HA} = 0,02M$, $[HL]_0 = 0,01M$ và thay vào (4) tính được $h_1 = 10^{-2,85}M$.

Thay giá trị h_1 vừa tính được để tính lại $[HA]_1$ và $[HL]_1$ theo các biểu thức:

$$[HA] = C_{HA} \frac{h}{h + K_a}; \quad [HL] = C_{HL} \frac{h}{h + K'_a}$$

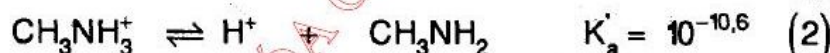
$$[HA]_1 = 0,02 \cdot \frac{10^{-2,85}}{10^{-4} + 10^{-2,85}} \approx 0,0187 \neq [HA]_0$$

$$[HL]_1 = 0,01 \cdot \frac{10^{-2,85}}{10^{-7} + 10^{-2,85}} \approx 0,01 = [HL]_0$$

Kết quả chỉ lặp với HL, thử lại ta được $h = 10^{-2,864}$

Thay vào tính tra thấy kết quả lặp $\rightarrow h = 10^{-2,864} \rightarrow pH = 2,864$.

63. Vì trong dd xảy ra cả 3 cân bằng đều cho ra proton nên ta phải tính cho cả 3 cân bằng:



So sánh (1), (2) và (3) ta thấy:

$$K_{a(HCN)} \cdot C_{HCN} \approx K_{a(CH_3NH_3^+)} \cdot C_{CH_3NH_3^+} \approx K_W$$

→ Cả 3 cân bằng xảy ra ở mức độ tương đương nhau → Tính cân bằng của hệ theo ĐKP

$$h = [H^+] = [OH^-] + [CN^-] + [CH_3NH_2]$$

$$\rightarrow h = \frac{K_W}{h} + \frac{K_a \cdot [HCN]}{h} + \frac{K'_a \cdot [CH_3NH_3^+]}{h}$$

$$\rightarrow h = \sqrt{K_W + K_a \cdot [HCN] + K'_a \cdot [CH_3NH_3^+]} \quad (4)$$

Trước hết chấp nhận $[HCN]_0 \approx C_{HCN} = 10^{-4}M$, $[CH_3NH_3^+] = 2 \cdot 10^{-3}M$ và thay vào (4) tính được $h_1 = 3,245 \cdot 10^{-7}M$.

Thay giá trị h_1 vừa tính được để tính lại $[\text{HCN}]_1$ và $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_1$ theo các biểu thức:

$$[\text{HCN}] = C_{\text{HCN}} \frac{h}{h + K_a}; [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = C_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} \frac{h}{h + K_a}$$

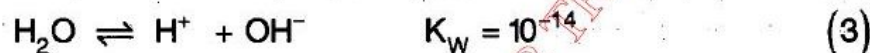
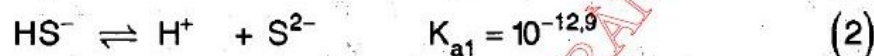
$$[\text{HCN}]_1 = 10^{-4} \cdot \frac{3,24 \cdot 10^{-7}}{10^{-9,35} + 3,24 \cdot 10^{-7}} \approx 10^{-4} = [\text{HCN}]_0$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_1 = 2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{3,24 \cdot 10^{-7}}{10^{-10,6} + 3,24 \cdot 10^{-7}} \approx 2 \cdot 10^{-3} = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_0$$

Kết quả lặp $\rightarrow h = 3,24 \cdot 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = 6,49$.

64. Vì $K_{a1} \gg K_{a2} \approx K_w$ nên chỉ xét cân bằng nấc 1 của H_2S .

Trong dd có các cân bằng:



Vì $K_{a1} \gg K_{a2} \approx K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu:



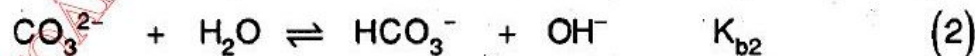
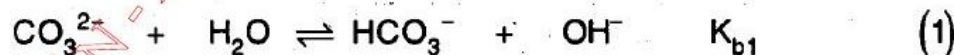
C 0,010

[] 0,01 - x x x

$$\frac{x^2}{0,010 - x} = 10^{-7,02} \quad \text{Vì } x \ll 0,010 \Rightarrow x = 10^{-4,51} \ll 0,010.$$

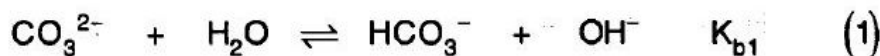
Vậy $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 10^{-4,51} \Rightarrow \text{pH} = 4,51$.

65. Tính hằng số K_b của các ion CO_3^{2-} và HCO_3^- và so sánh với K_w . Từ đó xem xét, có thể bỏ qua được cân bằng nào không.



$$K_{b1} = K_w / K_{a1} = 10^{-10,33}; K_{b2} = K_w / K_{a2} = 10^{-7,65}.$$

$K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_w$, nên cân bằng (1) là chủ yếu:



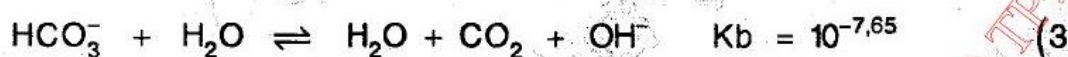
C 0,10

[] 0,10 - x x x

Kết quả tính cho ta: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 4,62 \cdot 10^{-3}$; $\text{pOH} = 2,34$; $\text{pH} = 11,66$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

66. Ion HCO_3^- là chất lưỡng tính vừa có khả năng thu proton vừa có khả năng nhận proton. Do đó, phải so sánh các hằng số cân bằng để có thể đánh giá kết quả. Các cân bằng trong dung dịch:



So sánh tương đối ta thấy $K_w \ll K_a \rightarrow$ Trong dung dịch chủ yếu có cân bằng (1) (HCO_3^- thể hiện tính axit) và (3) (HCO_3^- thể hiện tính bazơ) và $K_b = 10^{-7,65} \gg K_a = 10^{-10,33}$. Vậy, dung dịch NaHCO_3 có phản ứng bazơ, hoặc vì $K_w (10^{-14}) < K_{a2} \cdot C (2 \cdot 10^{-12,33})$ và $K_{a1} (10^{-6,35}) \ll C (2 \cdot 10^{-2})$. Do đó có thể tính pH như sau: $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34 > 7$. Dung dịch có môi trường bazơ.

67. Ở đây $K_b = K_w/K_a = 10^{-12,75} \ll K_{a2} (10^{-4,27})$, dung dịch có phản ứng axit.

So sánh ta thấy: $K_{a2} \cdot C = 10^{-6,27} \gg K_w$, nhưng $K_{a1} = 10^{-1,25} \approx C = 0,01$. Do đó, phải tính pH trong trường hợp này:

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{a2}C}{1 + K_{a1}^{-1}C}} = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{1 + K_{a1}^{-1}[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}} \rightarrow h_1 = 6,75 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,17}$$

$$\text{Kiểm tra: } [\text{HC}_2\text{O}_4^-]_1 = 0,01 \cdot \frac{10^{-1,25} \cdot 10^{-3,17}}{10^{-6,34} + 10^{-4,42} + 10^{-5,52}} = 0,0092\text{M}$$

$$\text{Tính lại } h_2 = \sqrt{\frac{10^{-4,27} \cdot 0,0092}{1 + 10^{1,25} \cdot 0,0092}} = 6,52 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,19}$$

Từ giá trị $h_2 = 10^{-3,19}$, tính lại $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_2$:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_2 = 0,01 \cdot \frac{10^{-4,44}}{10^{-6,38} + 10^{-4,42} + 10^{-5,52}} = 0,091 \approx [\text{HC}_2\text{O}_4^-]_1$$

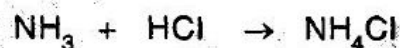
Kết quả lặp $\rightarrow h = 10^{-3,19}$, $\text{pH} = 3,19$.

68. a) + Xét phản ứng axit-bazơ giữa HCl và NH_3 .

+ Tính TPGH.

+ Tính pH của dd đệm.

Phản ứng:



$$C_0 \quad 0,2 \quad 0,1$$

$$C \quad 0,1 \quad - \quad 0,1$$

TPGH: NH_3 0,1M, NH_4^+ 0,1M (dung dịch A)

Ta có hệ đệm: $C_a = C_{\text{NH}_4^+} = 0,1\text{M}$; $C_b = C_{\text{NH}_3} = 0,1\text{M}$.

Cân bằng: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+ \quad K_a = 10^{-9,24}$

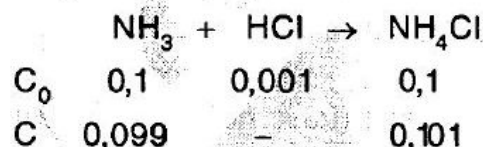
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,24.$$

$[\text{H}^+], [\text{OH}^-] \ll C_a, C_b$. Vậy, kết quả tính là chấp nhận được.

b) Thêm 0,15 mol HCl vào dung dịch A.

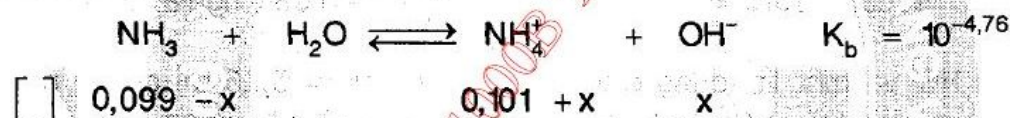
$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,15}{150} = 10^{-3} \text{ M}$$

Phản ứng:



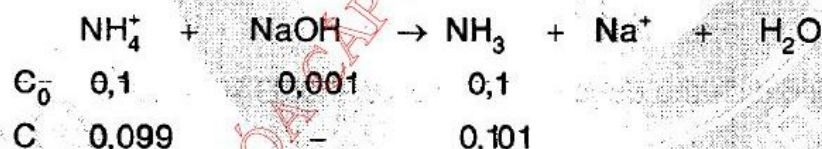
TPGH: NH_3 0,099M; NH_4^+ 0,101M

pH của hệ được tính theo cân bằng:

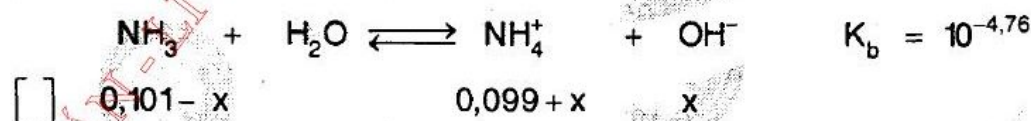


$$[\text{OH}^-] = x = 1,7 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,77} \rightarrow \text{pH} = 9,23$$

c) Tương tự, khi thêm 0,15 mol NaOH vào dung dịch A:



TPGH: NH_4^+ 0,099 M; NH_3 0,101M. Cân bằng:



$$x = [\text{OH}^-] = 1,77 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,75} \rightarrow \text{pH} = 9,25$$

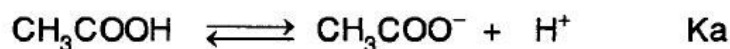
Nhận xét: Việc thêm một ít axit hay bazơ mạnh vào hỗn hợp $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ chỉ làm thay đổi pH trong giới hạn $\pm 0,01$ đơn vị pH. Như vậy, hỗn hợp $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ là dung dịch đệm có khả năng duy trì giá trị pH ban đầu hầu như không đổi.

69. Tính pH của dd đệm và đệm năng của dung dịch đệm. Khi cho thêm axit hoặc bazơ vào dung dịch thì pH sẽ thay đổi.

a) Ta có $\beta = 2,323 \cdot \left[\frac{C K_a \cdot h}{(K_a + h)^2} + \frac{K_w}{h} + h \right]$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Trong đó $h = [H^+]$ được tính từ cân bằng:



Áp dụng công thức hệ đệm: $pH = pK_a + \lg \frac{C_a}{C_b} = 4,76 + \lg \frac{0,5}{0,2} = 5,16$

Điều kiện: $[H^+], [OH^-] \ll C_b, C_a$ thỏa mãn. Vậy $h = 10^{-5,16}$.

Thay $h = 10^{-5,16}$ vào (1), tính được $\beta = 0,328$.

b) Từ định nghĩa: $\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH}$. Một cách gần đúng có thể định nghĩa

đệm năng là tỉ số giữa hiệu nồng độ (Δb hoặc Δa) và hiệu pH tương ứng (ΔpH)

khi chúng có giá trị tương đối nhỏ, nghĩa là: $\beta = \frac{\Delta b}{\Delta pH} = -\frac{\Delta a}{\Delta pH}$. (2)

Với Δb (hoặc Δa) là nồng độ của bazơ mạnh (hoặc nồng độ của axit mạnh) thêm vào dung dịch đệm.

+) Khi thêm 0,01 mol HCl vào một lít dung dịch đệm có $\beta = 0,328$.

Từ 2 ta có: $\Delta pH = \beta = -\frac{\Delta a}{\beta} = -\frac{0,01}{0,328} \approx -0,03$, nghĩa là khi thêm 0,01

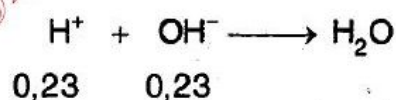
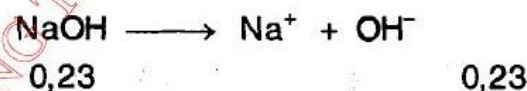
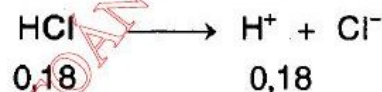
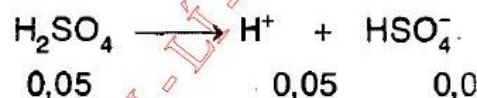
mol HCl và một lít dung dịch đệm trên có $pH = 5,16$ thì giá trị pH giảm đi 0,03 đơn vị. Vậy, pH của hệ thu được là: $pH = 5,16 - 0,03 = 5,13$.

+) Tương tự, khi thêm 0,01 mol NaOH vào một lít dung dịch đệm trên thì

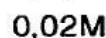
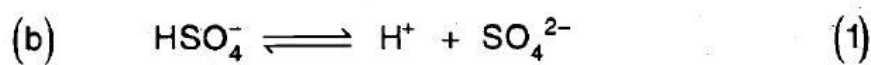
$$\Delta pH = -\frac{\Delta a}{\beta} = \frac{0,01}{0,328} \approx 0,03$$

Vậy pH của dung dịch thu được là: $pH = 5,16 + 0,03 = 5,19$.

70.



Dung dịch A₁: HSO_4^- 0,05M; CH_3COOH 0,02M; Na^+ 0,23M; Cl^- 0,18M

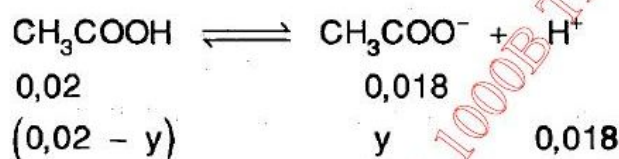


$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-2}}{10^{-4,75}} = 555 > 100 \Rightarrow \text{cân bằng (1) là chủ yếu}$$

$$K_{a1} \cdot C_{a1} = 10^{-2} \cdot 0,05 > 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{bỏ qua sự điện ly của } \text{H}_2\text{O}$$

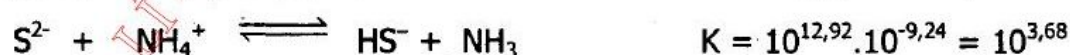
$$\frac{C_{a1}}{K_{a1}} = \frac{0,05}{10^{-2}} < 380$$

$$\text{Xét cân bằng (1): } K_{a1} = \frac{x^2}{0,05 - x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,018 \text{ và } \text{pH} = -\lg 0,018 = 1,74$$



$$K_{a2} = \frac{0,018 \cdot y}{(0,02 - y)} = 10^{-4,76} \Rightarrow y = 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ và } \alpha = 9,65 \cdot 10^{-2} \%$$

$$71. \quad C(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{0,102 \cdot 100}{150} = 0,068 \text{ (M)}; \quad C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{0,051 \cdot 50}{150} = 0,017 \text{ (M)}$$

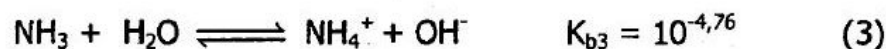
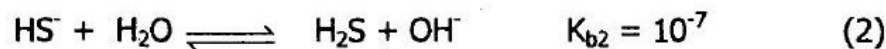
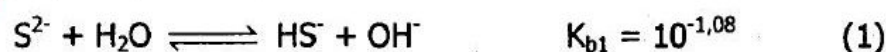


$$C: \quad 0,068 \quad 0,034$$

$$\Delta C: \quad -0,034 \quad -0,034 \quad 0,034 \quad 0,034$$

$$\text{TPGH: } 0,034 \quad - \quad 0,034 \quad 0,034$$

K của phản ứng lớn nên phản ứng có thể xem như hoàn toàn. Do đó, thành phần giới hạn của hệ như trên.



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



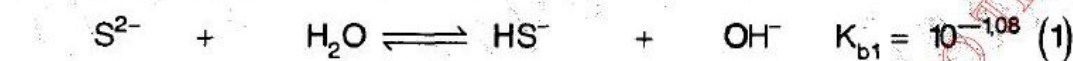
Vì $K_{b1} \gg K_{b3} \gg K_{b2}$ nên cân bằng phân ly ra OH^- chủ yếu là do cân bằng (1).

Vì $K_{a2} \gg K_w$ nên cân bằng phân ly ra H^+ chủ yếu do cân bằng (4).

Như vậy, cân bằng chủ yếu trong dung dịch là cân bằng (1) và (4).

Đánh giá sơ bộ pH của dung dịch:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \lg(C_b/C_a) = 12,92 + \lg(0,034/0,034) = 12,92 > 7 \text{ nên ta xét cân bằng:}$$



C:	0,034		0,034		
ΔC :	-x		x		x
[]	0,034 - x		0,034 + x		x

$$K_{b1} = \frac{x \cdot (0,034 + x)}{0,034 - x} = 10^{-1,08}$$

Giải ra được: $x = 0,02$, suy ra: $[\text{OH}^-] = x = 0,02\text{M}$; $\text{pOH} = -\lg 0,02 = 1,7$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - 1,7 = 12,3.$$

72. Do $\frac{K_1}{K_2} = 10^{5,06} > 10^5$ và $\frac{K_2}{K_3} = 10^{5,11} > 10^5$ nên có thể trung hòa từng nấc

Nếu trung hòa nấc thứ nhất thì dung dịch chứa: NaH_2PO_4 khi đó:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{10^{-2,15} \cdot 10^{-7,21}} = 10^{-4,68} \Rightarrow \text{pH} = 4,68$$

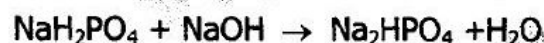
Nếu trung hòa ở nấc thứ hai thì dung dịch chứa: $\text{Na}(\text{HPO}_4)_2$ khi đó:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 K_3} = \sqrt{10^{-7,21} \cdot 10^{-12,32}} = 10^{-9,765} \Rightarrow \text{pH} = 9,77$$

Thực tế $\text{pH} = 7,21$ vậy trong dung dịch tồn tại dạng dung dịch đệm:

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{Na}(\text{HPO}_4)_2. \text{ Vậy } [\text{H}^+] = K_2 \cdot \frac{C_a}{C_b} = 10^{-7,21} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-7,21}.$$

Suy ra $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$. Như vậy có một nửa số mol H_2PO_4^- tạo thành đã tham gia phản ứng.



$$\text{Số thể tích NaOH tham gia phản ứng: } 100 + \frac{100}{2} = 150(\text{ml}).$$

73. $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,02 \text{ mol} \Rightarrow$ Số phân tử ban đầu là:

$$n_0 = 1 \cdot 0,02 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,2044 \cdot 10^{22} \text{ phân tử}$$



Ban đầu: n_0

Phản ứng: n n n

Cân bằng: $(n_0 - n)$ n n

Ở trạng thái cân bằng có tổng số phân tử chưa phân li và các ion là:

$$(n_0 - n) + n + n = 1,2047 \cdot 10^{22}$$

$$\text{Suy ra: } n = 1,2047 \cdot 10^{22} - 1,2044 \cdot 10^{22} = 0,0363 \cdot 10^{22} \text{ (phân tử).}$$

$$\text{Vậy } \alpha = \frac{n}{n_0} = \frac{0,0363 \cdot 10^{22}}{1,2047 \cdot 10^{22}} = 0,029 \text{ hay } \alpha = 2,9\%.$$

74.

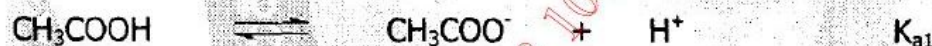


Ban đầu: 0,01 0 0,1

Phản ứng: x x x

Cân bằng: $0,01 - x$ x $0,1 + x$

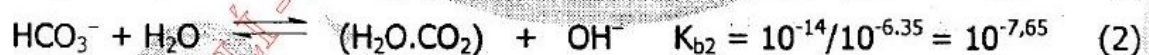
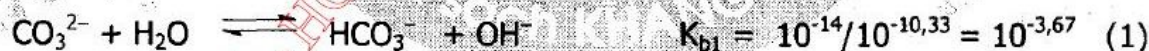
$$K_a = \frac{x \cdot (0,1 + x)}{0,01 - x} = 1,75 \cdot 10^{-5}. \text{ Giải tìm } x = 0,175 \cdot 10^{-5} < 0,1 \text{ nên } \text{pH} = 1.$$



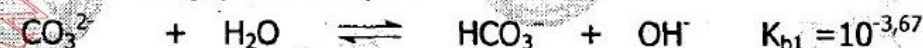
Ta thấy $K_{a1} > K_{a2}$ nên nồng độ H^+ tính theo CH_3COOH

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 10^{-2,88}. \text{ Suy ra } \text{pH} = 2,88$$

75.



$K_{b1} \gg K_{b2}$, cân bằng (1) là chủ yếu.



Ban đầu: C

Cân bằng: $C - 10^{-2,4}$ $10^{-2,4}$ $10^{-2,4}$

$$K_{b1} = \frac{(10^{-2,4})^2}{C - 10^{-2,4}} = 10^{-3,67} \Rightarrow C = 10^{-2,4} + (10^{-4,8} / 10^{-3,67}) = 0,0781 \text{ M}$$

$$\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{10^{-2,4}}{0,0781} \cdot 100\% = 5,1\%.$$

76. a) Tính độ điện li của dung dịch NH_3 0,010M:



Ban đầu: C_0

Phản ứng: $C_0\alpha$ $C_0\alpha$ $C_0\alpha$ $C_0\alpha$

Cân bằng: $C_0(1-\alpha)$ $C_0\alpha$ $C_0\alpha$

$$\frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} = 10^{-3,36} \Rightarrow \alpha = 18,8\%$$

b) * Pha loãng dung dịch ra 50 lần: $C_{\text{NH}_3} = 10^{-2} : 50 = 2 \cdot 10^{-4} \text{M} = C_0$

$$\frac{2 \cdot 10^{-4} \alpha^2}{1-\alpha} = 10^{-3,36} \Rightarrow \alpha = 74,5\%$$

Độ điện li tăng vì nồng độ càng nhỏ mật độ ion càng ít thì khả năng tương tác giữa các ion tạo chất điện li càng giảm, độ điện li càng lớn.

* Khi có mặt NaOH 0,0010M: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$



Ban đầu: C_0 C_0 0 $1 \cdot 10^{-3}$

Phản ứng: $C_0\alpha'$ $C_0\alpha'$ $C_0\alpha'$ $C_0\alpha'$

Cân bằng: $C_0(1-\alpha')$ $C_0\alpha'$ $(C_0\alpha' + 10^{-3})$

Vì $K_b = 10^{-3,36}$ và $C_0 = 0,01\text{M}$

$$\Rightarrow \frac{(C_0\alpha' + 10^{-3}) \cdot C_0\alpha'}{(1-\alpha') \cdot C_0} = 10^{-3,36} \Rightarrow \alpha' = 14,9\% < 18,8\%$$

Nhận xét: α giảm vì OH^- của NaOH làm chuyển dịch cân bằng (1) sang trái.

77. a) $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^- \quad K_b$

Theo định luật bảo toàn nồng độ: $C = [\text{B}] + [\text{BH}^+] = [\text{B}] + [\text{OH}^-] \approx [\text{B}] \quad (1)$

Theo định luật tác dụng khối lượng:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]} \Rightarrow [\text{B}] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b} \text{ thay vào (1) ta được:}$$

$$C = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b} \text{ với } \text{p}K_b = -\lg K_b$$

Suy ra $\text{pH} = 14 + 1/2 \lg C - 1/2 \text{p}K_b$

b) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \quad K_b$

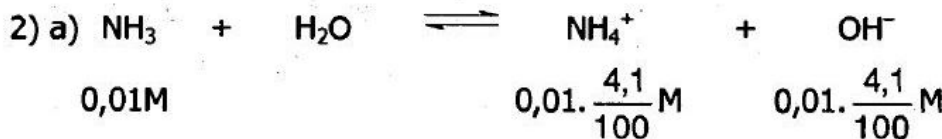
$\text{pH} = 14 + 1/2 \lg C - 1/2 \text{p}K_b = 8,375 > 8,3$ nên quì tím sẽ chuyển sang màu xanh.

78. 1) Trong dung dịch HClO_4 , $0,003 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,003 \text{ mol/l}$. Do đó :

$$[\text{S}^{2-}] = K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 1,3 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{0,1}{0,003^2} = 1,4 \cdot 10^{-17}$$

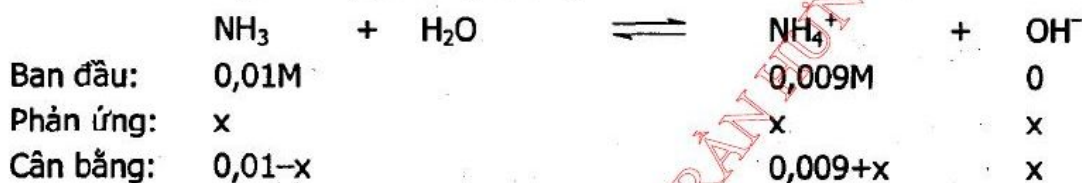
Như vậy : $[\text{Mn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,4 \cdot 10^{-17} = 2,8 \cdot 10^{-21}$, nhỏ hơn T_{MnS} nên MnS không kết tủa.

$[\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,4 \cdot 10^{-17} = 2,8 \cdot 10^{-21}$, lớn hơn T_{CuS} nên CuS kết tủa.



$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

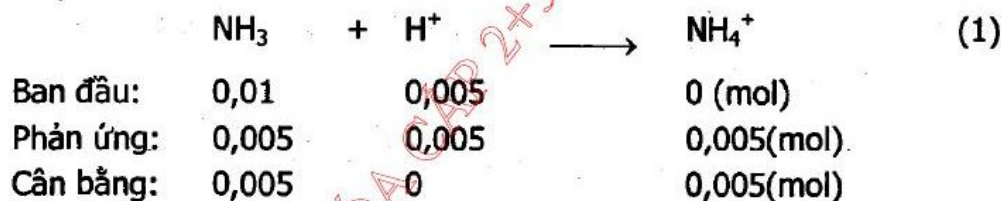
$$\text{ b) } K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4,1 \cdot 10^{-4})^2}{(0,01 - 4,1 \cdot 10^{-4})} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$



$$\text{ c) } K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0,009+x)x}{(0,01-x)} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ Suy ra : } [\text{OH}^-] = x = 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

d)



Nồng độ các chất sau phản ứng (1) là : NH_3 (0,005M) và NH_4^+ (0,005M)

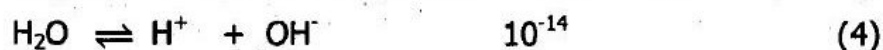
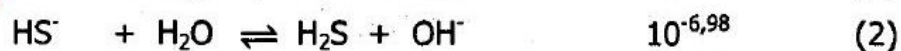
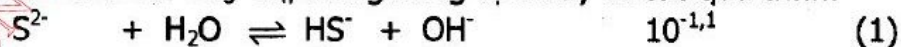


Tính pH theo công thức tính pH của dung dịch đệm :

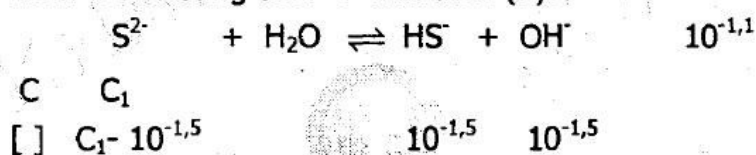
$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{B}} + \lg\left(\frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}}\right) = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76 \rightarrow \text{pH} = 14 - 4,76 = 9,24.$$

79. 1. Gọi nồng độ của Na_2S và CH_3COONa trong dung dịch A là C_1 (M) và C_2 (M).

Khi chưa thêm Na_3PO_4 , trong dung dịch xảy ra các quá trình:

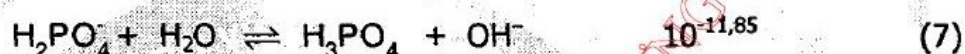
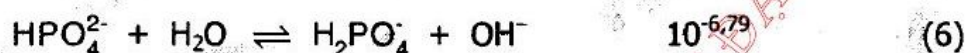
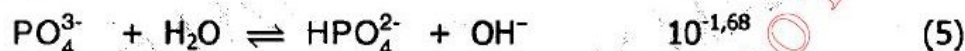


So sánh 4 cân bằng trên $\rightarrow$ tính theo (1):



$$\rightarrow C_{\text{S}^{2-}} = C_1 = 0,0442 \text{ (M)} \text{ và độ điện li } \alpha_{\text{S}^{2-}} = \alpha_1 = \frac{[\text{HS}^-]}{C_{\text{S}^{2-}}} = \frac{10^{-1,5}}{0,0442} = 0,7153$$

Khi thêm Na_3PO_4 vào dung dịch A, ngoài 4 cân bằng trên, trong hệ còn có thêm 3 cân bằng sau:



$$\text{Khi đó } \alpha'_{\text{S}^{2-}} = \alpha_2 = 0,7153 \cdot 0,80 = 0,57224 = \frac{[\text{HS}^-]}{C_{\text{S}^{2-}}}$$

$$\rightarrow [\text{HS}^-] = 0,0442 \cdot 0,57224 = 0,0253 \text{ (M)}.$$

$$\text{Vì môi trường bazơ nên } C_{\text{S}^{2-}} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \approx [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-]$$

$$\rightarrow [\text{S}^{2-}] = 0,0442 - 0,0253 = 0,0189 \text{ (M)}$$

$$\text{Từ (1)} \rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-1,1} \cdot 0,0189}{0,0253} = 0,0593 \text{ (M)}.$$

So sánh các cân bằng (1) $\rightarrow$ (7), ta thấy (1) và (5) quyết định pH của hệ:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HS}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

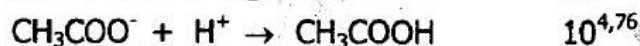
$$\rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] - [\text{HS}^-] = 0,0593 - 0,0253 = 0,0340 \text{ (M)}$$

$$\text{Từ (5)} \rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{10^{-1,68}} = \frac{0,0340 \cdot 0,0593}{10^{-1,68}} = 0,0965 \text{ (M)}.$$

$$\rightarrow C_{\text{PO}_4^{3-}} = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \approx [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,0965 + 0,0340 = 0,1305 \text{ (M)}.$$

2. Khi chuẩn độ dung dịch A bằng HCl, có thể xảy ra các quá trình sau:



$$\text{Tại pH} = 4,00: \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{10^{-4,00}}{10^{-12,90}} \gg 1 \rightarrow [\text{HS}^-] \gg [\text{S}^{2-}]; \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{10^{-4,00}}{10^{-7,02}} \gg 1$$

→ $[H_2S] \gg [HS^-]$; Thay giá trị $[H_2S]$ và $[CH_3COOH]$ vào (12) ta được

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{10^{-4.00}}{10^{-4.76}} = 10^{0.76} \rightarrow \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COOH] + [CH_3COO^-]} = \frac{10^{0.76}}{1 + 10^{0.76}} = 0.8519$$

Như vậy khi chuẩn độ đến pH = 4,00 thì ion S^{2-} bị trung hòa hoàn toàn thành H_2S và 85,19% CH_3COO^- đã tham gia phản ứng:

$$\rightarrow 0.10.19.40 = 20.00.(2.0,0442 + 0.8519.C_2) \rightarrow C_{CH_3COO^-} = C_2 = 0.010 (M).$$

Khi chuẩn độ hết 17,68 ml HCl, ta thấy:

$$n_{HCl} = 0.1.17.68 = 1.768 (mmol); n_{S^{2-}} = 20.0,0442 = 0.884 (mmol) = 0.5. n_{HCl}$$

Vậy phản ứng xảy ra: $S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$

	0,884	1,768	
	37,68	37,68	
	0	0	
	0	0	
	0,884		
	37,68		

Hệ thu được gồm H_2S : $\frac{0.884}{37.68} = 0.02346 (M)$

và CH_3COO^- : $\frac{0.01.20}{37.68} = 5.308.10^{-3} (M)$.

Các quá trình: $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ (8)

$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ (9)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (10)

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ (11)

pH của hệ được tính theo (8) và (11):

Hg $[H^+] = [HS^-] = [CH_3COOH] = \frac{10^{-7.02} [H_2S]}{10^{-4.76} [CH_3COO^-]}$

→ $h = \sqrt{\frac{10^{-7.02} [H_2S]}{1 + 10^{-4.76} [CH_3COO^-]}}$ (12)

Chấp nhận $[H_2S] = C_{H_2S} = 0.02346 (M)$ và $[CH_3COO^-] = C_{CH_3COO^-} = 5.308.10^{-3} (M)$, thay vào (12), tính được $h_1 = 2.704.10^{-6} = 10^{-5.57} (M)$.

Kiểm tra: $[H_2S]_2 = 0.02346 \cdot \frac{10^{-5.57}}{10^{-5.57} + 10^{-7.02}} = 0.02266 (M)$.

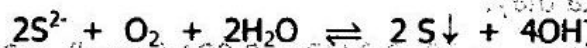
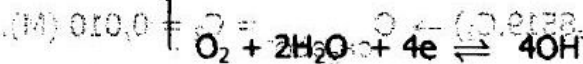
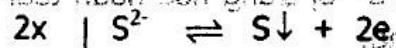
$[CH_3COO^-]_2 = 5.308.10^{-3} \cdot \frac{10^{-4.76}}{10^{-5.57} + 10^{-4.76}} = 4.596.10^{-3} (M)$.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 - Cao Cự Giác

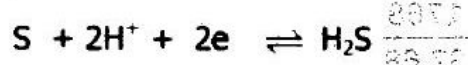
Thay giá trị $[H_2S]_2$ và $[CH_3COO^-]_2$ vào (12), ta được

$$h_2 = 2,855 \cdot 10^{-6} = 10^{-5,54} \approx h_1.$$

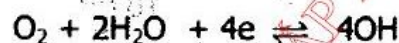
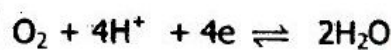
Kết quả lập, vậy $pH = 5,54$.

3. Oxi hóa S^{2-} bằng oxi không khí:

Trong đó $E_1^0 = E_{S/S^{2-}}^0$ và $E_2^0 = E_{O_2/OH^-}^0$ được tính như sau:



$$\rightarrow E_1^0 = E_3^0 - \frac{19,92 \cdot 0,0592}{2} = E_{S/H_2S}^0 - \frac{19,92 \cdot 0,0592}{2} = -0,45 \text{ V}$$



$$\rightarrow E_2^0 = E_4^0 - 14 \cdot 0,0592 = E_{O_2/H_2O}^0 - 14 \cdot 0,0592 = 0,4012 \text{ V}$$

$$\text{Vậy } K = 10^{4(E_2^0 - E_1^0)/0,0592} = 10^{4(0,4012 + 0,45)/0,0592} = 10^{57,51}.$$

4. Vì $pK_{a1(H_3PO_4)} = 2,15$, $pK_{a2(H_3PO_4)} = 7,21$, $pK_{a3(H_3PO_4)} = 12,32 \rightarrow$ khoảng pH

của các dung dịch như sau: $pH_{(H_3PO_4)} < 3 \rightarrow$ trong dung dịch H_3PO_4 chỉ thị metyl đỏ có màu đỏ.

$pH_{(Na_3PO_4)} > pH_{(Na_2HPO_4)} \approx \frac{pK_{a3} + pK_{a2}}{2} = 9,765 \rightarrow$ dung dịch Na_3PO_4 làm chỉ thị metyl đỏ chuyển màu vàng.

$pH_{(NaH_2PO_4)} \approx \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 4,68 \approx 5,00 \rightarrow$ chỉ thị metyl đỏ có màu hồng da

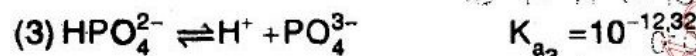
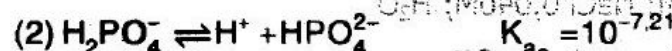
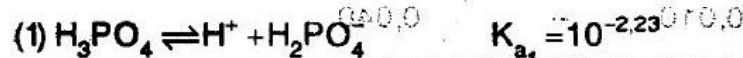
cam trong dung dịch NaH_2PO_4 . Vậy có thể dùng metyl đỏ để phân biệt 3 dung dịch trên.

80. Sau khi pha trộn: $V_{dd} = 0,04$ lít

$$C_{H_3PO_4} = \frac{0,025 \cdot 0,08}{0,04} = 0,05 (M)$$

$$C_{AgNO_3} = \frac{0,015 \cdot 0,04}{0,04} = 0,015 (M)$$

Trong dung dịch có các cân bằng sau:



Do $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} > K_w$, nên ta chỉ xét cân bằng (1):



Nồng độ ban đầu: 0,05

Nồng độ phân li: x x x

Nồng độ cân bằng: $0,05 - x$ x x

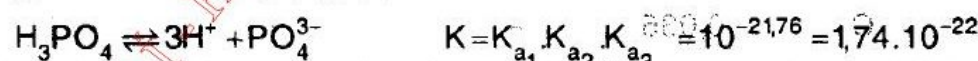
Ta có: $K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{x^2}{0,05 - x} = 10^{-2,23} = 5,89 \cdot 10^{-3}$

$$\Rightarrow x^2 + 5,89 \cdot 10^{-3}x - 2,94 \cdot 10^{-4} = 0 \Rightarrow x = 0,0145 (M) \text{ thỏa mãn}$$

Vậy: $[H^+] = [H_2PO_4^-] = 1,45 \cdot 10^{-2} (M)$

$$[H_3PO_4] = 0,05 - 0,0145 = 0,0355 (M)$$

Tổ hợp 3 cân bằng (1), (2), (3) ta có:



$$K = \frac{[H^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} \Leftrightarrow \frac{(1,45 \cdot 10^{-2})^3 [PO_4^{3-}]}{0,0355} = 1,74 \cdot 10^{-22} \Rightarrow [PO_4^{3-}] = 2,03 \cdot 10^{-18}$$

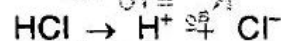
Khi đó: $[Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] = (0,015)^3 \cdot 2,03 \cdot 10^{-18} = 6,85 \cdot 10^{-24} < K_s$

$\Rightarrow$ Không tạo ra kết tủa Ag_3PO_4 , vì: $Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-} \quad K_s = 10^{-19,9}$

Vậy PO_4^{3-} tự do, cho nên $[H^+]$ không thay đổi so với tính toán ở trên.

Với $[H^+] = 0,0145 (M) \Rightarrow pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,0145 = 1,84$

Vậy dung dịch sau khi pha trộn có: $pH = 1,84$.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 - Cao Cự Giác**81. Ta có:**- Nồng độ gốc C_0 : HCl 0,15M; NaOH 0,060M- Nồng độ ban đầu C^0 : HCl = $(0,15 \cdot 20) / 60 = 0,050M$ NaOH = $(0,060 \cdot 40) / 60 = 0,040M$  C^0 0,050 0,040 C 0,010 0,040TPGH: HCl 0,010M; NaCl 0,040M; H_2O 

0,010

- 0,010 0,010



0,040

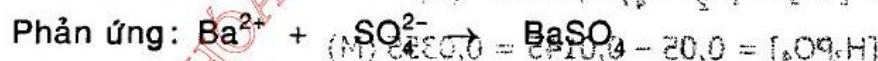
0,040 0,040

Nồng độ cân bằng:

$[Na^+] = C_{Na^+} = 0,040M$

$[H^+] = C_{H^+} = 0,010M$

$[Cl^-] = C_{Cl^-} = 0,010 + 0,040 = 0,050M$

82.Nồng độ gốc C_0 : $BaCl_2$ 0,200M; Na_2SO_4 0,240MNồng độ ban đầu C^0 : $BaCl_2 = (0,2 \cdot 5) / 8 = 0,125M$ $Na_2SO_4 = (0,24 \cdot 3) / 8 = 0,090M$  C^0 0,125 0,090 C 0,035Bởi vì $BaSO_4$ rất ít tan và Ba^{2+} còn dư nên có thể coi độ tan của $BaSO_4$ là không đáng kể, vì vậy:

$[Ba^{2+}] = C_{Ba^{2+}} = 0,035M$

$[Cl^-] = C_{Cl^-} = 0,250M$

$[Na^+] = C_{Na^+} = 0,180M$

83. Vì lực ion $< 1 \cdot 10^{-2}$, nên hệ số hoạt độ của các ion được tính theo phương trình

Đobai-Hucken: $\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{I}$



ở (2) và (1) nên proton của phân tử được giải phóng ra bằng tổng nồng độ proton với hai MK khác nhau như sau: $[H^+] = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$ và (2) có dạng khác nhau, nhưng có thể chứng minh rằng: $[H^+] = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$ là một phương trình liên hệ.

- Tính hệ số hoạt độ:

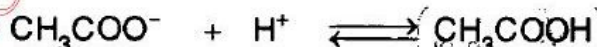
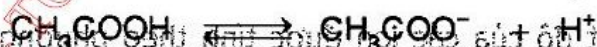
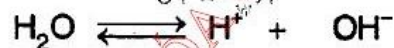
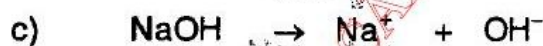
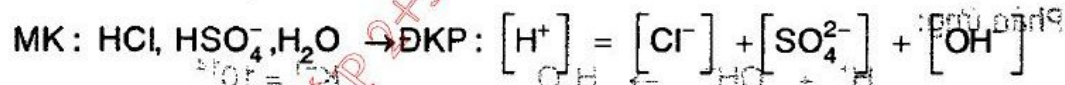
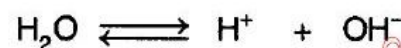
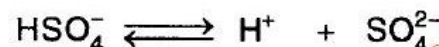
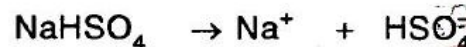
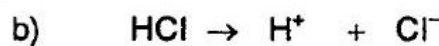
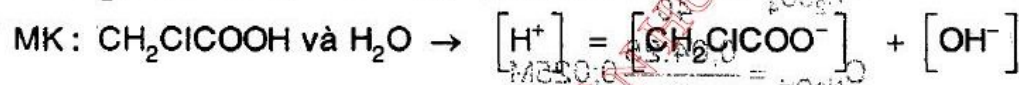
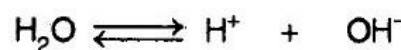
+ Coi $f_{HA} = 1,0$ (phân tử không tích điện).

+ Vì ở lực ion $< 10^{-3}$, nên áp dụng phương trình Debye-Hucken ta có:

$$\lg f_{H^+} = \lg f_{A^-} = -0,5 \sqrt{1,0 \cdot 10^{-3}} = -0,0158 \Rightarrow f_{H^+} = f_{A^-} = 0,96$$

$$\text{Vậy } K^C = 1,05 \cdot 10^{-7} \cdot (0,96)^{-2} = 1,14 \cdot 10^{-7}$$

84. Tại MK, tổng nồng độ mà các cấu tử giải phóng ra bằng tổng nồng độ proton mà các cấu tử thu vào để đạt đến trạng thái cân bằng.



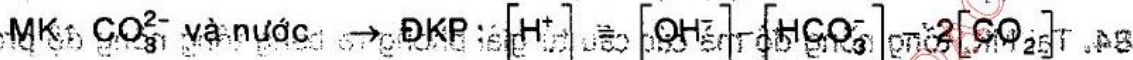
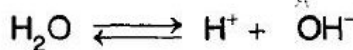
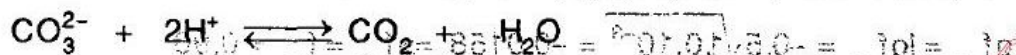
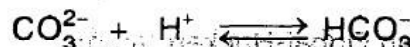
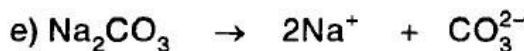
Chọn MK: CH_3COOH C₁M và H_2O → ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-]$

Chọn CH_3COO^- C₂M và nước làm MK → ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - [CH_3COOH] + C_1$

$$K^C = \frac{(CH_3COO^-)(H^+)}{(CH_3COOH)} = \frac{(0,001)(10^{-7})}{(0,001)} = 10^{-7}$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 - Cao Cự Giác

Với hai MK khác nhau thu được hai phương trình bảo toàn proton (1) và (2) có dạng khác nhau, nhưng có thể chứng minh được hai biểu thức đó chỉ là một phương trình liên hệ.



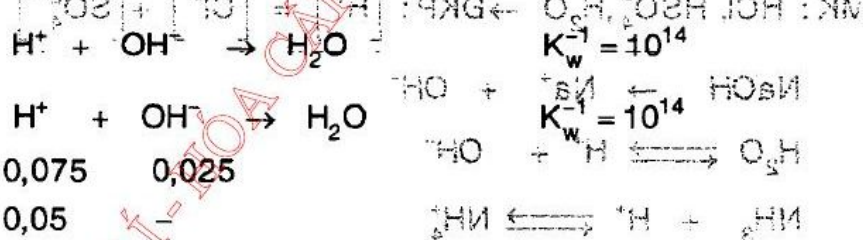
85. Đối với trường hợp xảy ra phản ứng hóa học thì cần cơ sở vào thành phần giới hạn để chọn MK.

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,2.15}{40} = 0,075\text{M}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,04.25}{40} = 0,025\text{M}$$



Phản ứng:



TPGH gồm: $\text{H}^+ = 0,05\text{M}$, $\text{HSO}_4^- = 0,075\text{M}$

ĐKP với mức không là H^+ , HSO_4^- và nước

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+} + [\text{OH}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

86. Vì lực ion cao, nên hệ số hoạt độ của các ion được tính theo phương trình

Phương trình Đêvít: $\lg f_i = 0,5Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \right)$

Xét cân bằng: $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$

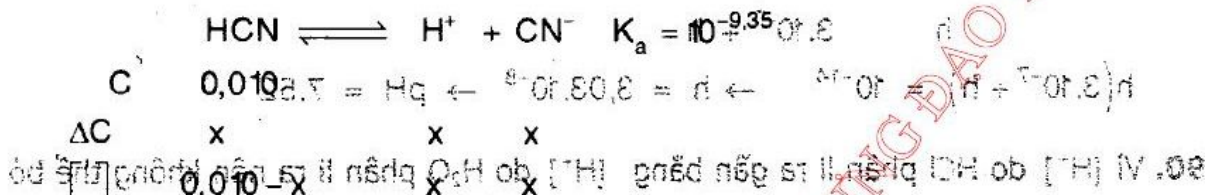
$$K_{(a)} = \frac{(\text{H}^+).(\text{HCOO}^-)}{(\text{HCOOH})} = K^C \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCOO}^-}}{f_{\text{HCOOH}}} = 10^{-3,75}$$

Tính hệ số hoạt độ: $H_{OH} = [OH] / [H_2O]$ gần bằng 1 vì nồng độ $[H_2O]$ rất lớn.
 + Coi $f_{HA} = 1,0$ (phân tử không tích điện).
 + Vì ở lực ion cao, nên áp dụng phương trình Debye-Hückel ta có:

$$\lg f_{H^+} = \lg f_{HCOO^-} = -0,5 \left(\frac{\sqrt{0,10}}{1 + \sqrt{0,10}} - 0,2 \cdot 0,10 \right) = -0,110 \Rightarrow f_{H^+} = f_{HCOO^-} = f_1 = 0,91$$

$$\text{Vậy } K^C = K_a \cdot (f_1)^{-2} = 10^{-3,75} \cdot (0,91)^{-2} = 2,15 \cdot 10^{-4}$$

87. Bởi vì $K_a = 10^{-9,35}$ là rất bé nên sự phân li của HCN xảy ra không đáng kể.
 Với tọa độ phản ứng x ta có:



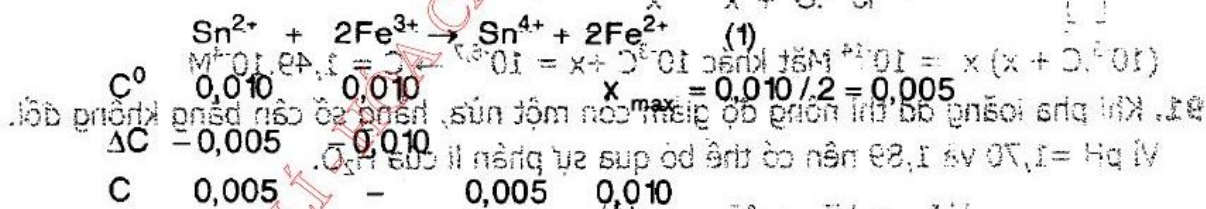
$$\Rightarrow \frac{x^2}{0,010 - x} = 10^{-9,35} \quad \text{Với } x \ll 0,010 \text{ ta có:}$$

$$x = \sqrt{10^{-9,35} \cdot 10^{-2}} = 10^{-5,675} \ll 0,010$$

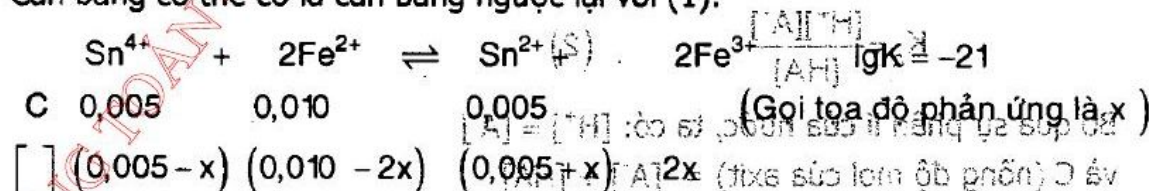
Vậy, ta chấp nhận $x = [H^+] = [CN^-] = 10^{-5,675} = 2,11 \cdot 10^{-6} M$
 và $[HCN] = 0,010 - x = 0,010 M$.

88. Trong trường hợp K rất lớn nghĩa là phản ứng xảy ra rất mạnh theo chiều thuận thì cần xác định TPGH và tính theo cân bằng ngược lại với cân bằng đã cho.

Vì K rất lớn, coi như phản ứng xảy ra hoàn toàn. Cần xác định TPGH như sau:



Cân bằng có thể có là cân bằng ngược lại với (1):



$$\text{Theo ĐLTĐKL: } \frac{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2} = 10^{-20} \Rightarrow 2x = 10^{-12,5} = [Fe^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = 0,010 - 2x = 0,010 M$$

$$[Sn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} + x = 5 \cdot 10^{-3} M$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

89. Vì $[\text{OH}^-]$ do NaOH phân li ra gần bằng $[\text{OH}^-]$ do H_2O phân li ra nên không thể bỏ qua cân bằng nào cả.

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,03 \cdot 0,001}{100 + 0,03} \approx 3 \cdot 10^{-7}$$

Cân bằng: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14}$$

$$h(3 \cdot 10^{-7} + h) = 10^{-14} \rightarrow h = 3,03 \cdot 10^{-8} \rightarrow \text{pH} = 7,52$$

90. Vì $[\text{H}^+]$ do HCl phân li ra gần bằng $[\text{H}^+]$ do H_2O phân li ra nên không thể bỏ qua cân bằng nào cả.

Cách 1: Áp dụng điều kiện proton

$$\text{Sau khi trộn: } C_{\text{HCl}} = 1 \cdot C / 10^3 = 10^{-3} \cdot C$$

$$\text{Áp dụng ĐKP: } [\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-]$$

$$\rightarrow 10^{-6,7} = 10^{-3} \cdot C + 10^{-14} / 10^{-6,7}$$

$$\rightarrow C = 10^3 \cdot (10^{-6,7} - 10^{-7,3}) = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$$

Cách 2: Tính theo cân bằng

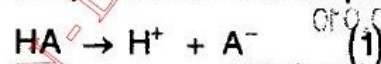
$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14}$$

$$\begin{matrix} C & & 10^{-3} \cdot C \\ & \searrow & \nearrow \\ & 10^{-3} \cdot C + x & x \end{matrix}$$

$$(10^{-3} \cdot C + x) \cdot x = 10^{-14} \quad \text{Mặt khác } 10^{-3} \cdot C + x = 10^{-6,7} \rightarrow C = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

91. Khi pha loãng dd thì nồng độ giảm còn một nửa, hằng số cân bằng không đổi.

Vì pH = 1,70 và 1,89 nên có thể bỏ qua sự phân li của H_2O .



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

Bỏ qua sự phân li của nước, ta có: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$

và C (nồng độ mol của axit) $\approx [\text{A}^-] + [\text{HA}]$

$$\text{Thay } [\text{H}^+] = [\text{A}^-] \text{ và } [\text{HA}] = C - [\text{H}^+] \text{ vào (2), ta được } K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \quad (3)$$

Khi pH = 1,70 thì $[\text{H}^+] = 10^{-1,70} = 0,0200$; khi pH = 1,89 thì $[\text{H}^+] = 10^{-1,89} = 0,0129$

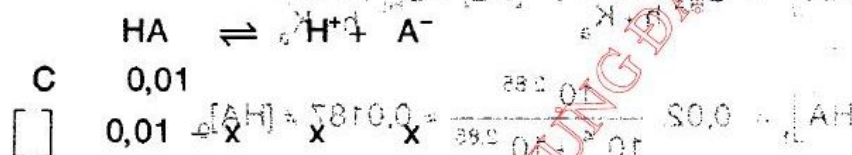
Thay các kết quả này vào (3) ta được hệ phương trình:

$$\begin{cases} K_a = \frac{0,02^2}{c - 0,02} \\ K_a = \frac{0,0129^2}{\frac{c}{2} - 0,0129} \end{cases}$$

Giải hệ phương trình ta được $C = 0,0545$ và $K_a = 0,0116$.

vậy $c = 0,0545 \text{ mol/l}$ và $K_a = 0,0116$

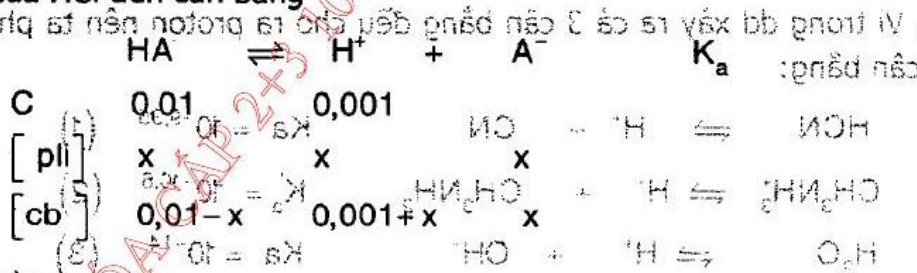
92. Khi thêm axit mạnh vào dung dịch axit yếu làm tăng nồng độ ion H^+ , nên làm giảm độ điện li của axit yếu. Vì $K_a \cdot C_{HA} \gg K_w \rightarrow$ Bỏ qua sự phân li của nước. Xét cân bằng:



$$\rightarrow \frac{x^2}{0,01 - x} = K_a = 10^{-3,75} \rightarrow x = 1,248 \cdot 10^{-3} = [A^-]$$

$$\rightarrow \alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{1,248 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 0,1248 = 12,48\% = 0,1248 = 12,48\%$$

Ảnh hưởng của HCl đến cân bằng



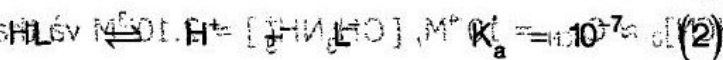
$$\frac{(0,001 + x)x}{0,01 - x} = 10^{-3,75} \rightarrow x = 8,69 \cdot 10^{-4} M$$

$$\text{vậy } \alpha = \frac{8,69 \cdot 10^{-4}}{0,01} \cdot 100\% = 8,69\%$$

Vậy độ điện li của dung dịch giảm khi trong dung dịch có mặt axit mạnh.

93. Vì trong dd xảy ra cả 3 cân bằng đều cho ra proton nên ta phải tính cho cả 3 cân bằng.

Xét các cân bằng:



So sánh (1), (2) và (3) ta thấy: $K_{a(HA)} \cdot C_{HA} \approx K_{a(HL)} \cdot C_{HL} \gg K_w \rightarrow$ Bỏ qua (3)

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học lớp 12 - Cao Cự Giác

→ Tính cân bằng của hệ theo ĐKP

$$h = [H^+] = [A^-] + [L^-]$$

$$\rightarrow h = \frac{K_a \cdot [HA]}{h} + \frac{K'_a \cdot [HL]}{h}$$

$$\rightarrow h = \sqrt{K_a \cdot [HA] + K'_a \cdot [HL]} \quad (4)$$

Trước hết chấp nhận $[HA]_0 \approx C_{HA} = 0,02M$, $[HL]_0 = 0,01M$ và thay vào (4) tính được $h_1 = 10^{-2,85}M$.
Thay giá trị h vừa tính được để tính lại $[HA]$ và $[HL]$ theo các biểu thức:

$$[HA] = C_{HA} \frac{h}{h + K_a}; [HL] = C_{HL} \frac{h}{h + K'_a}$$

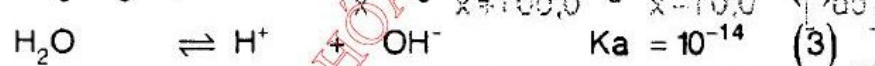
$$[HA]_1 = 0,02 \cdot \frac{10^{-2,85}}{10^{-4} + 10^{-2,85}} \approx 0,0187 \neq [HA]_0$$

$$[HL]_1 = 0,01 \cdot \frac{10^{-2,85}}{10^{-7} + 10^{-2,85}} \approx 0,005 \neq [HL]_0$$

Kết quả chỉ lặp với HL, thử lại ta được $h = 10^{-2,864}$.
Thay vào tính tra thấy kết quả lặp.

Vậy $h = 10^{-2,864} \rightarrow pH = 2,864$.

94. Vì trong dd xảy ra cả 3 cân bằng đều cho ra proton nên ta phải tính cho cả 3 cân bằng:



So sánh (1), (2) và (3) ta thấy: $K_{a(HCN)} \cdot C_{HCN} \approx K_{a(CH_3NH_3^+)} \cdot \frac{C_{H_2O} - 10^{-7}}{C_{CH_3NH_3^+}} \approx K_w$.

→ Cả 3 cân bằng xảy ra ở mức độ tương đương nhau → Tính cân bằng của hệ theo ĐKP

$$h = [H^+] = [OH^-] + [CN^-] + [CH_3NH_2]$$

$$\rightarrow h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a \cdot [HCN]}{h} + \frac{K'_a \cdot [CH_3NH_3^+]}{h}$$

$$\rightarrow h = \sqrt{K_w + K_a \cdot [HCN] + K'_a \cdot [CH_3NH_3^+]} \quad (4)$$

Trước hết chấp nhận $[HCN]_0 \approx C_{HCN} = 10^{-4}M$, $[CH_3NH_3^+]_0 = 2 \cdot 10^{-3}M$ và thay vào

(4) tính được $h_1 = 3,245 \cdot 10^{-7}M$.

(3) $K_w = 10^{-14}$ và (1) tính ra $[CN^-]_1 = 3,245 \cdot 10^{-7}M$ và (2) tính ra $[CH_3NH_2]_1 = 3,245 \cdot 10^{-7}M$.

So sánh (1), (2) và (3) ta thấy: $K_{a(HCN)} \cdot C_{HCN} \approx K_{a(CH_3NH_3^+)} \cdot \frac{C_{H_2O} - 10^{-7}}{C_{CH_3NH_3^+}} \approx K_w$.

Thầy giáo trị h₁ vừa tính được để tính lại $[HCN]$ và $[CH_3NH_3^+]$ theo các biểu thức

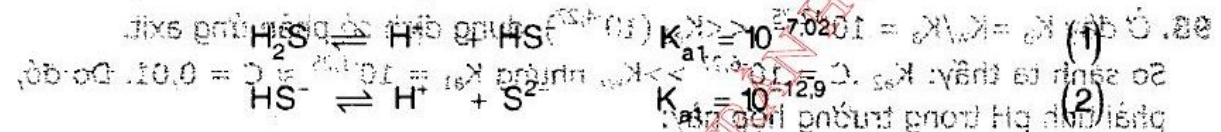
$$[HCN] = C_{CH_3NH_3^+} \frac{h}{h + K_a} = C_{CH_3NH_3^+} \frac{10^{-7}}{10^{-7} + 3,24 \cdot 10^{-7}} \approx 10^{-4} = [HCN]_0$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 2.10^{-3} \frac{3.24 \cdot 10^{-7}}{10^{-10.6}} \approx 2.10^{-3} = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]$$

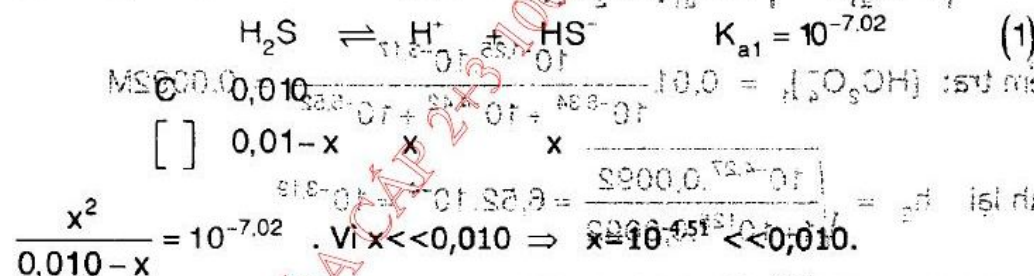
Vậy $n = 3,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ và $\text{pH} = 6,49$.

95. Vì $K_{a1} \gg K_{a2} \approx K_w$ nên chỉ xét cân bằng nấc 1 của H_2S

Trong dd có các cân bằng:

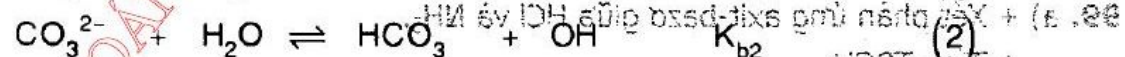
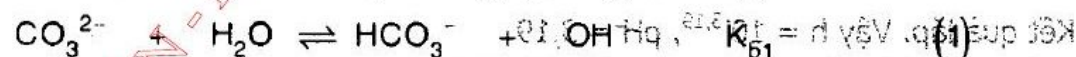


Vì $K_{a1} \gg K_{a2} \approx K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu:



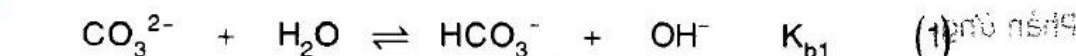
Vậy $[H^+] = [HS^-] = 10^{-4,51} \Rightarrow pH = 4,51$.

96. Tính hằng số K_b của các ion CO_3^{2-} và HCO_3^- và so sánh với K_w . Từ đó xem xét có thể bỏ qua được cân bằng nào không?



$$K_{b1} = K_w / K_{a1} = 10^{-10.33} \quad K_{b2} = K_w / K_{a2} = 10^{-7.65}$$

$K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_w$, nên cân bằng (1) là chủ yếu:

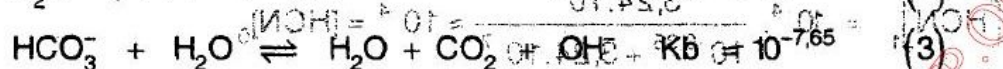
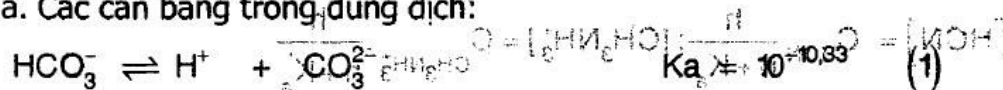


$$C \quad 0,10 \quad \text{Ю,НН} \leftarrow \text{ЮН} + \text{НН} \\ \left[\right] \quad 0,10 - x \quad x \quad x \quad 1,0 \quad 3,0 \quad 0,0$$

Kết quả tính cho ta: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 4,62 \cdot 10^{-3}$; $\text{pOH} = 2,34$; $\text{pH} = 11,66$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

97. Ion HCO_3^- là chất lưỡng tính vừa có khả năng thu proton vừa có khả năng nhận proton. Do đó, phải so sánh các hằng số cân bằng để có thể đánh giá kết quả. Các cân bằng trong dung dịch:



So sánh tương đối ta thấy $K_w \ll K_a \rightarrow$ Trong dung dịch chủ yếu có cân bằng (1) (HCO_3^- thể hiện tính axit) và (3) (HCO_3^- thể hiện tính bazơ) và $K_b = 10^{-7,65} \gg K_a = 10^{-10,33}$. Vậy, dung dịch NaHCO_3 có phản ứng bazơ, hoặc vì $K_b (10^{-7,65}) < K_{a2} \cdot C (2 \cdot 10^{-12,33})$ và $K_{a1} (10^{-6,35}) \ll C (2 \cdot 10^{-2})$. Do đó có thể tính pH như sau:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34 > 7. \text{ Dung dịch có môi trường bazơ.}$$

98. Ở đây $K_b = K_w/K_a = 10^{-12,75} \ll K_{a2} (10^{-4,27})$, dung dịch có phản ứng axit.

So sánh ta thấy: $K_{a2} \cdot C = 10^{-6,27} \gg K_w$, nhưng $K_{a1} = 10^{-1,25} \approx C = 0,01$. Do đó, phải tính pH trong trường hợp này:

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{a2} \cdot C}{1 + K_{a1}^{-1} \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_{a2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{1 + K_{a1}^{-1} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}} \rightarrow h_1 = 6,75 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,17}$$

$$\text{Kiểm tra: } [\text{HC}_2\text{O}_4^-]_1 = 0,01 \cdot \frac{10^{-12,5} \cdot 10^{-3,17}}{10^{-6,34} + 10^{-4,42} + 10^{-5,52}} = 0,0092\text{M}$$

$$\text{Tính lại } h_2 = \sqrt{\frac{10^{-4,27} \cdot 0,0092}{1 + 10^{-1,25} \cdot 0,0092}} = 6,52 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,19}$$

Từ giá trị $h_2 = 10^{-3,19}$, tính lại $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_2$:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_2 = 0,01 \cdot \frac{10^{-4,44}}{10^{-6,38} + 10^{-4,42} + 10^{-5,52}} = 0,091 \approx [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$$

Kết quả lặp. Vậy $h = 10^{-3,19}$, $\text{pH} = 3,19$.

99. a) + Xét phản ứng axit-bazơ giữa HCl và NH_3 .

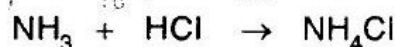
+ Tính TPGH.

+ Tính pH của dd đệm.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,3 \cdot 50}{150} = 0,1\text{M}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0,3 \cdot 100}{150} = 0,2\text{M}$$

Phản ứng:



$$C_0 \quad 0,2 \quad 0,1 \quad x \quad x$$

$$C \quad 0,1 \quad - \quad 0,1 \quad 0,1$$

TPGH: NH_3 0,1M; NH_4^+ 0,1M (dung dịch A)

Ta có hệ đệm: $C_a = C_{\text{NH}_4^+} = 0,1\text{M}$; $C_b = C_{\text{NH}_3} = 0,1\text{M}$.

Cân bằng: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$

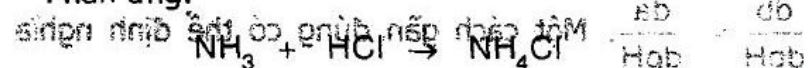
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,24.$$

$[\text{H}^+], [\text{OH}^-] \ll C_a, C_b$. Vậy, kết quả tính là chấp nhận được.

b) Thêm 0,15 mol HCl vào dung dịch A.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,15}{150} = 10^{-3}\text{M}$$

Phản ứng:



(Hq)	C_b	0,1	C_a	0,001	C_{HCl}	0,1
C	0,099	-	0,101			

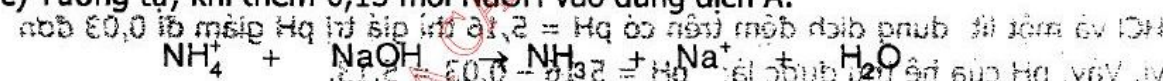
TPGH: NH_3 0,099M; NH_4^+ 0,101M

pH của hệ được tính theo cân bằng:



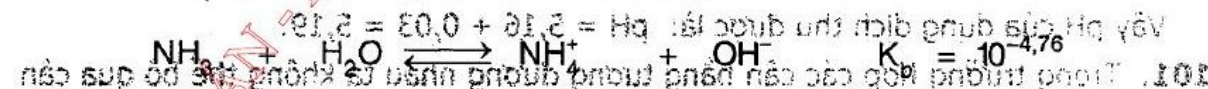
$$[\text{OH}^-] = 1,77 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 9,23$$

c) Tương tự, khi thêm 0,15 mol NaOH vào dung dịch A:



(Hq)	C_b	0,1	C_a	0,001	C_{NaOH}	0,1
C	0,099	-	0,101			

TPGH: NH_4^+ 0,099 M; NH_3 0,101M. Cân bằng:



$$[\text{OH}^-] = 1,77 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 9,23$$

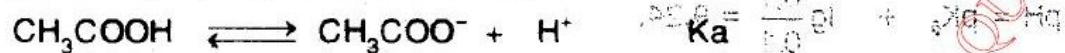
Nhận xét: Việc thêm một ít axit hay bazơ mạnh vào hỗn hợp $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ chỉ

làm thay đổi pH trong giới hạn $\pm 0,01$ đơn vị pH. Như vậy, hỗn hợp $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ là dung dịch đệm có khả năng duy trì giá trị pH ban đầu hầu như không đổi.

100. Tính pH của dd đệm và đệm năng của dd đệm. Khi cho thêm axit hoặc bazơ vào dd thì pH sẽ thay đổi.

a) Ta có $\beta = 2,323 \cdot \left[\frac{C K_a \cdot h}{(K_a + h)^2} + \frac{K_w}{h} + h \right]$

Trong đó $h = [H^+]$ được tính từ cân bằng:



Áp dụng công thức hệ đệm: $pH = pK_a + \lg \frac{C_a}{C_b} = 4,76 + \lg \frac{0,5}{0,2} = 5,16$

Điều kiện: $[H^+], [OH^-] \ll C_b, C_a$ thỏa mãn. Vậy $h = 10^{-5,16}$.

Thay $h = 10^{-5,16}$ vào (1), tính được $\beta = 0,328$.

b) Từ định nghĩa: $\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH}$. Một cách gần đúng có thể định nghĩa

đệm năng là tỉ số giữa hiệu nồng độ (Δb hoặc Δa) và hiệu pH tương ứng (ΔpH) khi chúng có giá trị

tương đối nhỏ, nghĩa là: $\beta = \frac{\Delta b}{\Delta pH} = -\frac{\Delta a}{\Delta pH}$ (2)

Với Δb (hoặc Δa) là nồng độ của bazơ mạnh (hoặc nồng độ của axit mạnh) thêm vào dung dịch đệm.

+) Khi thêm 0,01 mol HCl vào một lít dung dịch đệm có $\beta = 0,328$

Từ 2 ta có: $\Delta pH = \beta = -\frac{\Delta a}{\beta} = -\frac{0,01}{0,328} \approx -0,03$, nghĩa là khi thêm 0,01 mol

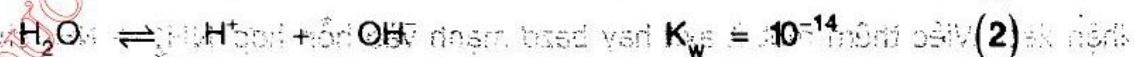
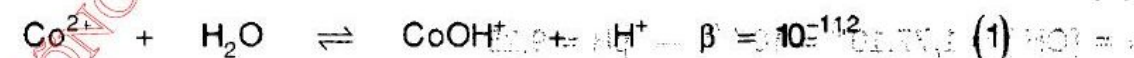
HCl và một lít dung dịch đệm trên có pH = 5,16 thì giá trị pH giảm đi 0,03 đơn vị. Vậy, pH của hệ thu được là: $pH = 5,16 - 0,03 = 5,13$.

+) Tương tự, khi thêm 0,01 mol NaOH vào một lít dung dịch đệm trên thì

$$\Delta pH = -\frac{\Delta a}{\beta} = \frac{0,01}{0,328} \approx 0,03$$

Vậy pH của dung dịch thu được là: $pH = 5,16 + 0,03 = 5,19$.

101. Trong trường hợp các cân bằng tương đương nhau ta không thể bỏ qua cân bằng nào.



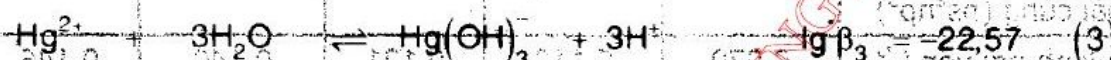
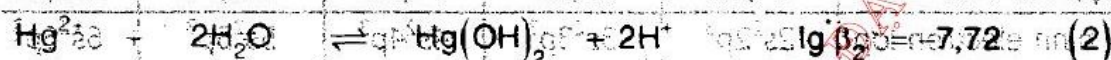
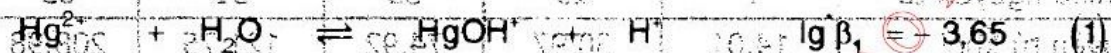
So sánh (1) và (2) ta thấy $\beta \approx K_w$ nên không thể bỏ qua cân bằng phân li của nước. Áp dụng ĐKP với MK là Co^{2+} và H_2O , ta có:

$$h = \sqrt{K_w + \beta_1 [\text{Co}^{2+}]}$$

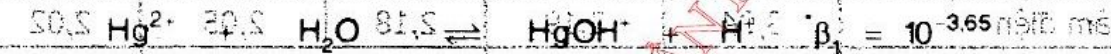
Từ giá trị h_1 tính lại $[Co^{2+}] = \frac{C}{1 + h_1} = \frac{0,01}{1 + 10^{-112+657}} = 0,01$. Kết quả lặp.

Vậy, $\text{pH} = 6,57$

102. Trên cơ sở các hằng số cân bằng để xác định cân bằng chủ yếu.



Vì $\beta_1 \gg \beta_2 \gg \beta_3$ nên có thể coi trong dung dịch cân bằng (1) là chính:



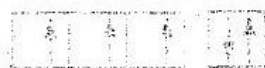
$$\frac{10^{-2} \cdot x}{0,01 - x} = 10^{-3,65} \rightarrow x = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Vậy $[HgOH^+] = 2,2 \cdot 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}] = 9,8 \cdot 10^{-3} M$.

$$[\text{Hg}(\text{OH})_2] = \beta_2 [\text{Hg}^{2+}] \cdot h^{-2} = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}(\text{OH})_3] = \beta_3 [\text{Hg}^{2+}] \cdot n^3 = 2,64 \cdot 10^{-19} \text{ M.}$$

• Nguyên tử của những nguyên tố nhóm VA có lớp electron hóa trị là $ns^2 np^3$.
 Đó là được cấu hình electron bên của nguyên tử khi điền tầng sau, nguyên tử N có khả năng kết hợp thêm ba electron của những kim loại có điện tích hóa trị tạo thành ba liên kết cộng hóa trị với những nguyên tử khác như với những nguyên tố cùng nhóm tạo nên những cặp electron và có những liên kết trong đó chúng có số oxy hóa +3 hoặc -3. Một electron còn lại thường tạo nên liên kết cho - nhận với những nguyên tố có độ âm điện cao.

[illegible]

Ở trạng thái kích thích, tức là các nguyên tử khác còn ở các dạng cấu hình electron ngoại lớp:



Chuyên đề 2: NHÓM NITƠ

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

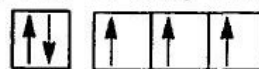
1. Tính chất chung của các nguyên tố nhóm VA

	Nitơ (N)	Photpho (P)	Asen (As)	Antimon (Sb)	Bitmut (Bi)
Số hiệu nguyên tử	7	15	33	51	83
Nguyên tử khối	14,01	30,97	74,92	121,75	208,98
Cấu hình electron lớp ngoài cùng (ns^2np^3)	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Bán kính nguyên tử (nm)	0,070	0,110	0,121	0,140	0,146
Độ âm điện	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
Năng lượng ion hóa thứ nhất (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$)	-210	P trắng (44)	814	631	271
Trạng thái tập hợp (20°C và 1atm)	Khí	Rắn	Rắn	Rắn	Rắn
Màu	Không màu	Trắng, đỏ	Vàng, xám	Vàng, xám	Xám

• Nguyên tử của những nguyên tố nhóm VA có lớp electron hóa trị là ns^2np^3 . Để đạt được cấu hình electron bền của nguyên tử khí hiếm đứng sau, nguyên tử N có khả năng kết hợp thêm ba electron của những kim loại hoạt động tạo nên ion nitrua N^{3-} ; đối với những nguyên tố khác, nitơ và những nguyên tố cùng nhóm tạo nên những cặp electron và cho những hợp chất trong đó chúng có số oxi hóa +3 hoặc -3. Hai electron còn lại thường tạo nên liên kết cho - nhận với những nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.

Tất cả các nguyên tố nhóm VA là nguyên tố p, lớp vỏ electron ngoài cùng có 5 electron (ns^2np^3) với 3 electron độc thân. Ở trạng thái cơ bản, các nguyên tố

nhóm VA đều có cấu hình electron ngoài cùng ns^2np^3 :



Ở trạng thái kích thích, trừ N các nguyên tố khác còn có các dạng cấu hình electron ngoài cùng:



Lớp vỏ electron của nitơ có 5 electron hóa trị nằm trên 5 obitan 2s và 2p nên nó có thể sử dụng ba electron 2p để tạo thành 3 liên kết cộng hóa trị giống nhau. Mức oxi hóa của nitơ trong các hợp chất thay đổi từ -3 đến +5

Mức oxi hóa	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Hợp chất	NH ₃ Mg ₃ N ₂	NH ₂ NH ₂	NH ₂ OH	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃ HNO ₂	NO ₂ N ₂ O ₄	N ₂ O ₅ HNO ₃

• Khác với nitơ, các nguyên tố P, As, Sb và Bi vì có obitan d trống nên còn có khả năng tạo nên hai liên kết cộng hóa trị nữa. Như vậy số oxi hóa cao nhất của các nguyên tố nhóm VA là +5 (đây là số oxi hóa đặc biệt quan trọng đối với các hợp chất có chứa oxi). Mặt khác bán kính nguyên tử của photpho lớn hơn nhiều bán kính nguyên tử của nitơ, còn độ âm điện của photpho nhỏ hơn của nitơ 1,5 lần. Do đó, các hợp chất cùng loại của nitơ và photpho chỉ có thành phần giống nhau, còn cấu tạo và tính chất khác nhau cơ bản.

• Theo chiều từ trên xuống của nhóm VA, bán kính nguyên tử tăng dần, tính phi kim giảm dần (độ âm điện giảm) đồng thời tính kim loại tăng dần (năng lượng ion hóa giảm). Trong nhóm, nitơ và photpho là những phi kim, vì vậy các oxit của nitơ và photpho (NO₂, N₂O₅, P₂O₅, ...) là những oxit axit, hidroxit của chúng là những axit (HNO₃, H₃PO₄,...). Asen có tính phi kim trội hơn tính kim loại, vì vậy oxit của asen (As₂O₃) là oxit lưỡng tính trong đó tính axit trội hơn tính bazơ. Antimon có tính phi kim yếu hơn tính kim loại vì vậy oxit của nó (Sb₂O₃) là oxit lưỡng tính, trong đó tính bazơ trội hơn tính axit. Bitmut là một kim loại, oxit của nó (Bi₂O₃) là oxit bazơ.

▪ Nitơ là thành phần chủ yếu của không khí: nó chiếm 78% thể tích và 76% khối lượng của không khí. Khoảng một nửa lượng nitơ có trong không khí còn một nửa trong thạch quyển dưới dạng các khoáng vật khác nhau. Trong đất, nitơ tồn tại chủ yếu dưới dạng các sản phẩm phân hủy của các hợp chất hữu cơ như amoni, nitrit, nitrat.

▪ Photpho là nguyên tố ưa đá, nó tồn tại chủ yếu trong các khoáng như photphoric, apatit. Ngoài ra một lượng lớn photpho có trong đất.

▪ Các nguyên tố phân nhóm asen tồn tại trong vỏ trái đất chủ yếu dưới dạng các sunfua.

▪ Khi tham gia các phản ứng hóa học, nitơ, photpho và ở một mức độ đáng kể là asen có khuynh hướng sử dụng 3 electron độc thân của mình để tạo thành liên kết cộng hóa trị.

▪ Cũng như nitơ, photpho tạo thành liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử của nguyên tố khác, trừ các hợp chất của photpho với các nguyên tố dương điện nhất

như Mg_3P_2 có phần đóng góp đáng kể của liên kết ion. Tuy nhiên nếu nitơ có xu hướng tạo thành các hợp chất phân tử có liên kết đôi và ba, đặc biệt là liên kết ba trong N_2 , thì photpho lại có khuynh hướng tạo thành các hợp chất liên kết đơn bền. Do đó ở điều kiện thường nitơ tồn tại dưới dạng phân tử khí N_2 , trong khi photpho tồn tại dưới dạng phân tử P_4 tứ diện với 6 liên kết đơn P-P.

▪ Photpho có bán kính nguyên tử lớn hơn nitơ nên số phối trí của nó cũng lớn hơn. Ví dụ, nitơ chỉ liên kết với ba nguyên tử flo (NF_3), trong khi photpho có thể liên kết với 5 nguyên tử flo (PF_5). Trong một số trường hợp, số phối trí của photpho có thể lớn hơn năm.

▪ Cấu tạo lớp vỏ electron của các nguyên tố phân nhóm asen khác với N và P ở chỗ bên trong các electron hóa trị s và p là lớp vỏ 18 electron, đặc biệt Bi còn có lớp vỏ 32 electron bên trong lớp 18 electron, do đó nguyên tử của các nguyên tố này vừa có tác dụng phân cực mạnh vừa dễ bị phân cực.

▪ Mặc dù các nguyên tố phân nhóm asen có một số tính chất của các nguyên tố phi kim nhưng Sb và Bi là các nguyên tố kim loại.

2. Đơn chất Nitơ N_2

2.1. Cấu tạo phân tử

• Công thức electron		Công thức cấu tạo		Công thức phân tử
$:\text{N}::\text{N}:$	$\rightarrow$	$:\text{N}\equiv\text{N}:$	$\rightarrow$	N_2

• Phân tử N_2 tồn tại 3 liên kết cộng hóa trị (1 liên kết σ và hai liên kết π).

• Vì có liên kết ba nên phân tử N_2 đặc biệt bền: $E_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 946 \text{ kJ/mol}$, $d_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 0,110\text{nm} \rightarrow$ Ở nhiệt độ thường N_2 là chất kém hoạt động nhất, nhưng ở nhiệt độ cao N_2 trở nên hoạt động hơn, đặc biệt khi có xúc tác.

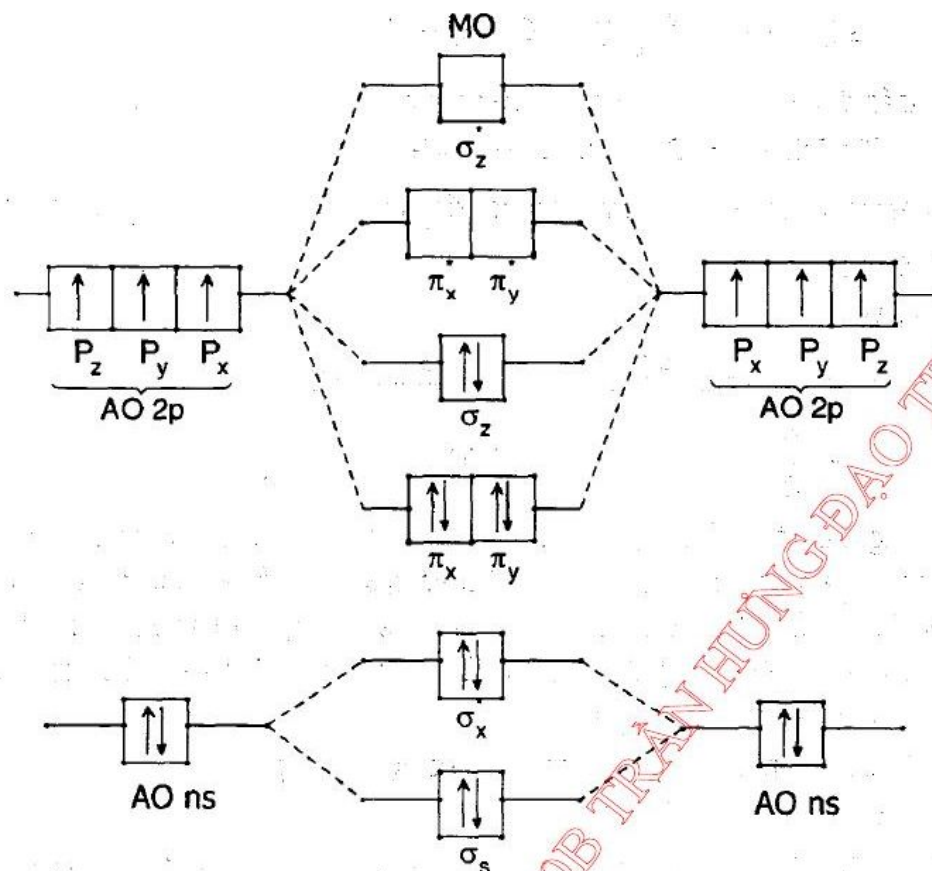
2.2. Tính chất vật lí

• N_2 là chất khí không màu, không mùi, khó hóa lỏng và đông đặc, không độc nhưng không duy trì sự cháy và sự sống của người và động vật hô hấp bằng oxi.

• Khí N_2 ít tan trong nước (25ml N_2 tan trong một lít nước), nhẹ hơn không khí, chiếm $\frac{4}{5}$ thể tích không khí.

• Khí N_2 hóa lỏng ở $-195,8^\circ\text{C}$, nitơ lỏng được dùng trong kỹ thuật và trong phòng thí nghiệm để tạo ra nhiệt độ thấp.

• Nitơ phân tử rất bền: năng lượng của liên kết $\text{N}\equiv\text{N}$ bằng $945,4 \text{ kJ/mol}$, độ dài liên kết bằng $0,1098 \text{ nm}$. Trong phân tử N_2 có 3 obitan liên kết được lấp đầy electron: hai obitan π và 1 obitan σ , trong khi các obitan phản liên kết trống. Do đó liên kết cộng hóa trị $\text{N}\equiv\text{N}$ rất bền, không có phân tử dạng M_2 nào bền như N_2 .



Hình 2.1. Giản đồ năng lượng MO và cấu hình electron của phân tử N₂

• Do liên kết N≡N là cộng hóa trị, phân tử N₂ không cực nên nó tan kém trong các dung môi phân cực. Cũng do liên kết cộng hóa trị trong phân tử N₂ rất bền nên tương tác giữa các phân tử N₂ rất yếu, dẫn đến t_s^0 và t_{nc}^0 của nitơ rất thấp.

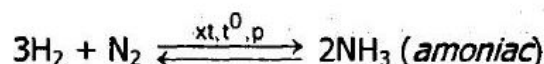
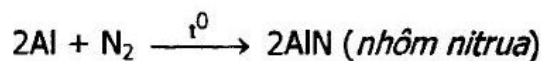
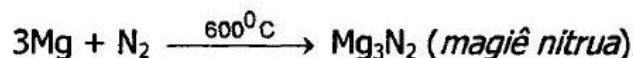
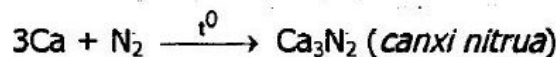
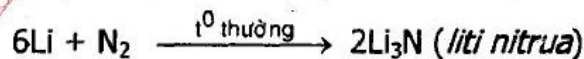
2.3. Tính chất hóa học

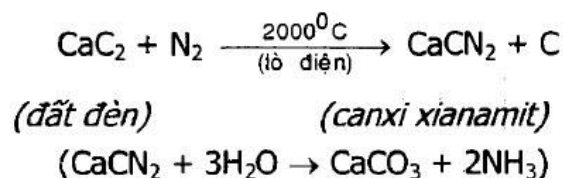
Đơn chất N₂ thể hiện chủ yếu tính oxi hóa vì nguyên tử N trong phân tử N₂ có 5 electron hóa trị và có bán kính nguyên tử nhỏ:



N₂ chỉ thể hiện tính khử khi tác dụng với flo, oxi.

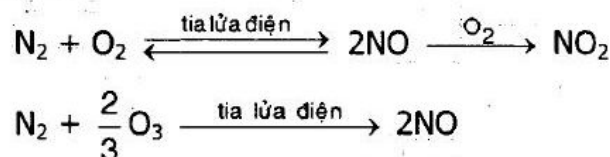
• Tính oxi hóa mạnh:



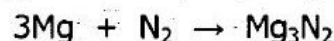


Canxi xianamit là loại phân đạm hợp với đất chua vì tạo ra NH_4^+ là ion cây có thể đồng hóa được.

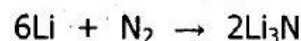
- Tính khử yếu:



• Nitơ không duy trì sự cháy và sự sống, rất trơ về mặt hóa học. Tuy nhiên nếu cho một tác nhân có thể kết hợp với nitơ và giải phóng ra một năng lượng đủ lớn để phá vỡ liên kết $\text{N}\equiv\text{N}$ trong phân tử N_2 thì sự cháy có thể xảy ra trong khí quyển nitơ. Ví dụ, nếu đưa sợi Mg đang cháy vào bình nitơ thì Mg vẫn tiếp tục cháy:

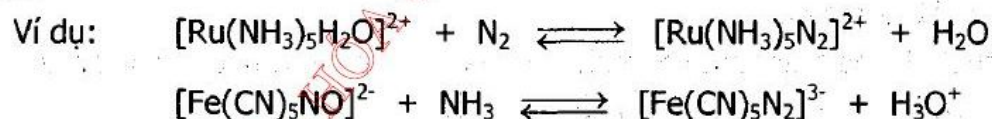


Đặc biệt liti có thể tác dụng với nitơ ở nhiệt độ thường:



• Nitơ tác dụng với các nguyên tố phi kim như oxi, hidro, các halogen,... Tuy nhiên, phản ứng của nitơ với các nguyên tố phi kim thường xảy ra ở nhiệt độ cao và khi có xúc tác để hoạt hóa phân tử N_2 .

• Đặc biệt, nitơ phân tử có thể tạo phức với các nguyên tố hiếm như Ru, Rh, Pd, Fe, Ti, Co... Các phức chất này gọi là phức chất của nitơ phân tử hay phức diazot.

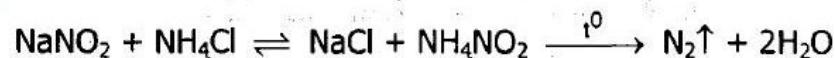


Khi phân hủy các phức chất này sẽ giải phóng nitơ phân tử.

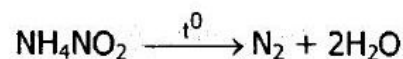
2.4. Điều chế N_2

a) Trong phòng thí nghiệm

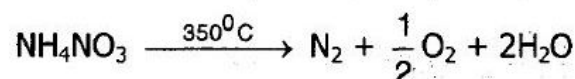
- Đun nóng nhẹ dung dịch hỗn hợp bão hòa KNO_2 (hay NaNO_2) và NH_4Cl :

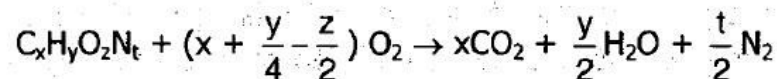
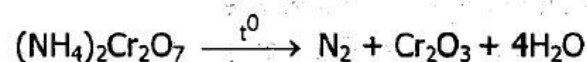
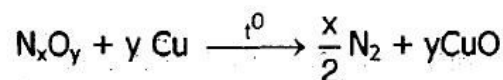


- Nhiệt phân muối amoni nitrit:



- Một số phản ứng khác:





b) Trong công nghiệp.

• Hóa lỏng không khí ở nhiệt độ -196°C . Sau đó nâng dần nhiệt độ lên -196°C thì nitơ sôi và bay lên, còn lại oxi vì nó có nhiệt độ sôi cao hơn (-183°C). Phương pháp này gọi là *chưng cất phân đoạn không khí lỏng*. N_2 bay hơi trước được nén vào bình thép.

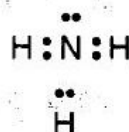
• Cho không khí đi qua than nóng đỏ, tách loại $\text{CO} + \text{CO}_2$, được N_2 .

3. Hợp chất của nitơ

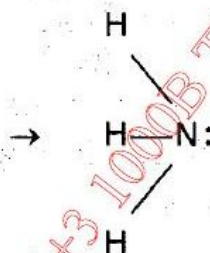
3.1. Amoniac NH_3

a) Cấu tạo phân tử

• Công thức electron



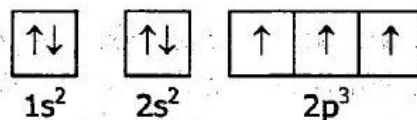
Công thức cấu tạo



Công thức phân tử



• Cấu hình electron của N ($Z = 7$):



Theo cơ học lượng tử: Nguyên tử N trong phân tử NH_3 ở trạng thái lai hóa sp^3 tạo ra 4AO lai hóa sp^3 , trong đó 3AO sp^3 có một electron độc thân sẽ xen phủ với 3AO_{1s} có một electron độc thân của 3 nguyên tử H tạo ra 3 liên kết N-H tương đương nhau. Còn lại một AO sp^3 được chiếm cặp electron tự do 2s của nguyên tử N.

• Góc HNH bằng 107° , liên kết N-H có độ dài là 0,1014nm và năng lượng liên kết trung bình N-H là 385 kJ/mol, momen lưỡng cực $\mu_{\text{NH}_3} = 1,48\text{D}$ ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86\text{D}$)

b) Tính chất vật lí

• Ở điều kiện thường, amoniac là một khí không màu, mùi khai, dễ hóa lỏng ($-33,6^\circ\text{C}$) và dễ hóa rắn ($-77,8^\circ\text{C}$).

• Chất NH_3 tan nhiều trong nước do tạo liên kết hiđro với nước (ở 20°C , 1 lít H_2O hòa tan 700 lít khí NH_3 tạo dung dịch có khối lượng riêng $d < 1$).

• Khí NH_3 bay hơi thu nhiệt nhiều nên NH_3 lỏng còn được dùng làm chất gây lạnh trong các máy lạnh.

c) Tính chất hóa học

Do có cặp electron tự do (chưa liên kết) nên NH_3 là hợp chất có khả năng phản ứng cao, có thể cho ba loại phản ứng: *cộng, khử và thế*.

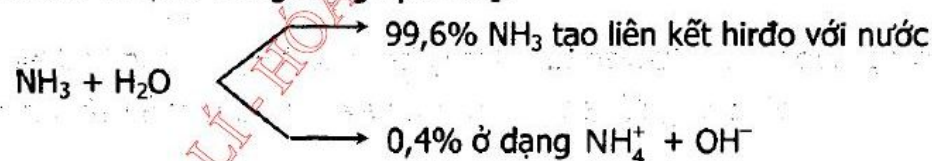
Khí NH_3 là một trong những khí tan nhiều trong nước do có sự tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử NH_3 và H_2O . Amoniac là hợp chất có cực, dễ hóa lỏng và hóa rắn, có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn PH_3 , AsH_3 ... do có độ phân cực khá mạnh nên các phân tử NH_3 dễ kết hợp với nhau tạo thành tập hợp phân tử $(\text{NH}_3)_n$ nhờ liên kết hiđro. Để phá vỡ tập hợp phân tử này cần tiêu tốn năng lượng.

Khi tan trong nước NH_3 kết hợp với H^+ của H_2O theo cơ chế *cho – nhận* tạo thành ion NH_4^+ và dung dịch trở nên có tính bazơ. Khi nghiên cứu nhiệt độ hóa rắn của dung dịch amoniac, người ta thấy có ba dạng hydrat bền ở nhiệt độ thấp là $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{nc}}^\circ = -78,8^\circ\text{C}$); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{nc}}^\circ = -79^\circ\text{C}$) và $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{nc}}^\circ = -98^\circ\text{C}$). Trong các hợp chất đó, phân tử NH_3 liên kết với phân tử H_2O bằng liên kết hiđro, không có các ion NH_4^+ , OH^- và phân tử NH_4OH . Khả năng kết hợp của amoniac với nước, axit tạo thành ion NH_4^+ và với các ion kim loại như Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , ... tạo thành cation phức $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, ... là do có sự hình thành liên kết cho – nhận (phối trí) giữa cặp electron tự do của nguyên tử N trong phân tử NH_3 và obitan trống của ion kim loại.

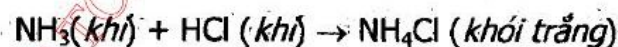
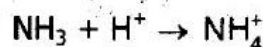
(1) *Phản ứng cộng*: Do AO lai hóa sp^3 chứa cặp electron tự do tạo được liên kết cho – nhận với nguyên tử có obitan trống.

- *Cộng H_2O* : $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

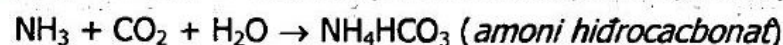
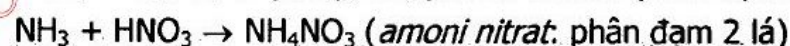
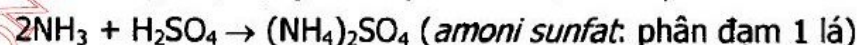
Dung dịch NH_3 có tính bazơ yếu. Các kết quả gần đây chứng minh rằng không tồn tại phân tử NH_4OH trong dung dịch NH_3 :



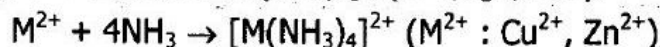
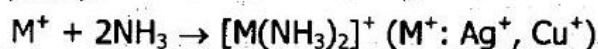
- *Cộng axit*: NH_3 phản ứng với axit cho muối amoni



(phản ứng này dùng để nhận biết NH_3 và HCl)



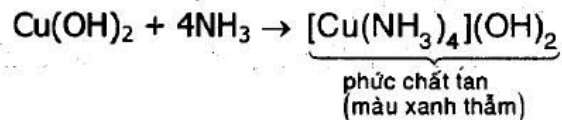
- Phản ứng cộng với cation kim loại có AO trống: Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} (phản ứng tạo phức):



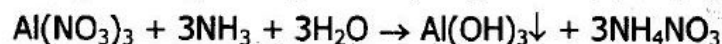
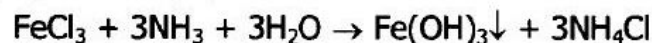
Ví dụ: Cho từ từ dung dịch NH_3 (đến dư) vào dung dịch CuSO_4 thì

+ Trước hết: $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

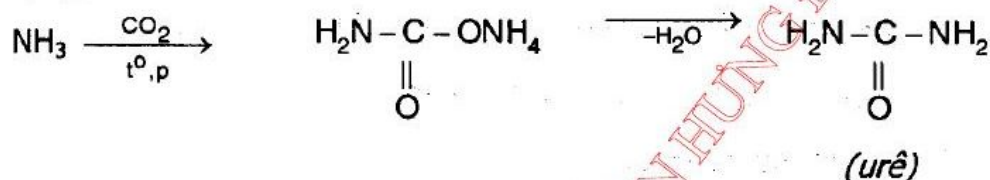
+ Sau đó kết tủa tan tạo dung dịch màu xanh:



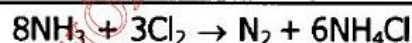
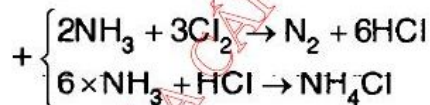
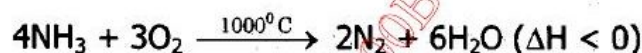
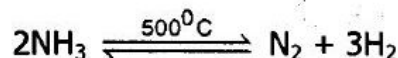
- Tác dụng với dung dịch muối:



- Amoniac lỏng có thể kết hợp với CO_2 để điều chế urê (một loại phân đạm quan trọng):



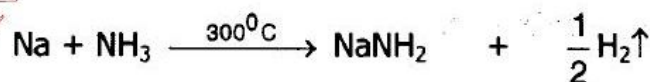
(2) *Phản ứng khử*: Vì phân tử bền nên chỉ thể hiện tính khử khi nóng.



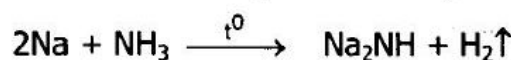
(phản ứng này dùng để loại khí clo trong phòng thí nghiệm)

(3) *Phản ứng thế*:

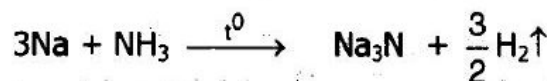
- Trong phân tử NH_3 có thể thay thế 1, 2 hoặc 3 nguyên tử H bằng kim loại kiềm:



(natri amđua)



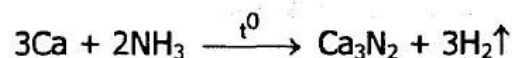
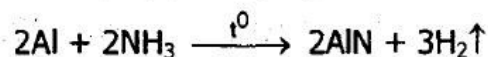
(natri imđua)



(natri nitrua)

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Ở nhiệt độ cao rất nhiều kim loại tạo được nitrua với amoniac:



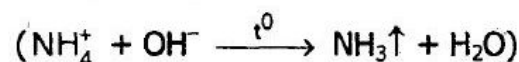
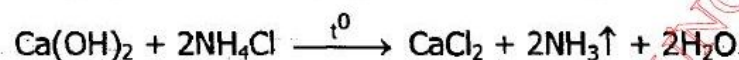
Chú ý: Trong phản ứng thế này, kim loại là chất khử và NH_3 là chất oxi hóa

(thể hiện bởi tác nhân $\overset{+1}{\text{H}}$).

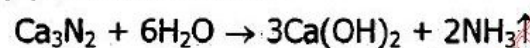
d) Điều chế amoniac

(1) Trong phòng thí nghiệm

- Đun nóng nhẹ dung dịch amoniac đặc (25%).
- Cho dung dịch kiềm tác dụng với muối amoni, đun nhẹ:



- Thủy phân muối nitrua:



(2) Trong công nghiệp

Tổng hợp từ N_2 và H_2 (phương pháp Haber):



Xt: Fe kim loại được hoạt hóa bằng hỗn hợp Al_2O_3 , K_2O .

t^0 : $450^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$.

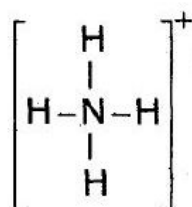
p: $200\text{atm} \rightarrow 300\text{atm}$.

H: 50 – 60%

3.2. Muối amoni

a) Cấu tạo ion NH_4^+

- Cấu tạo tứ diện đều, nguyên tử N trong NH_4^+ ở trạng thái lai hóa sp^3 đối xứng nên ion NH_4^+ bền hơn phân tử NH_3 :

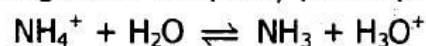


- Vì có 4 liên kết N–H nên trong ion NH_4^+ , N có hóa trị 4 và có số oxi hóa –3.
- Muối amoni và muối của kim loại kiềm đều tan nhiều trong nước và khi tan thì phân li hoàn toàn thành các ion. Ion amoni cũng không có màu như ion kim loại kiềm. Nguyên nhân của sự giống nhau là do chúng có bán kính ion gần bằng

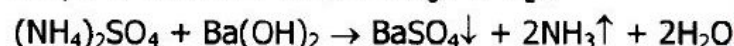
nhau ($r_{\text{NH}_4^+} = 0,143 \text{ nm}$, $r_{\text{K}} = 0,144 \text{ nm}$, $r_{\text{Rb}^+} = 0,148 \text{ nm}$) và đều có điện tích $1+$. Tuy nhiên, khác với muối của kim loại kiềm, dung dịch muối amoni có tính axit do ion amoni có khả năng cho H^+ .

b) Tính chất của muối amoni

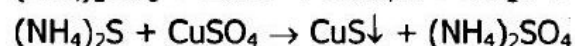
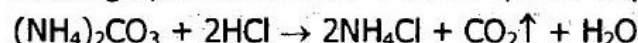
- Tan tốt trong nước và bị thủy phân tạo môi trường axit:



- Tác dụng với dung dịch kiềm giải phóng NH_3 :

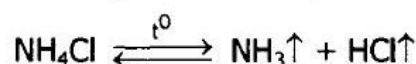


- Tác dụng với dung dịch axit và muối khác để tạo khí hoặc kết tủa:

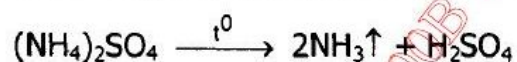


- Phản ứng nhiệt phân:

- Nếu axit bay hơi và bền: phản ứng hai chiều



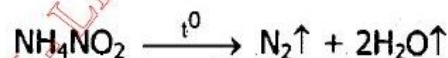
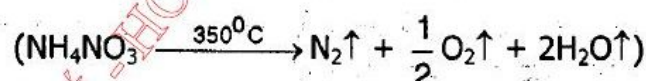
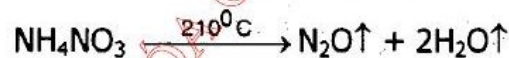
- Nếu axit không bay hơi: phản ứng một chiều



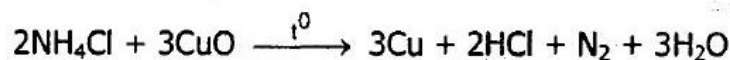
- Nếu axit kém bền: phản ứng một chiều



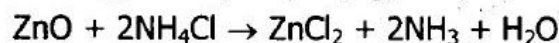
- Nếu axit có tính oxi hóa: xảy ra phản ứng oxi hóa – khử.



- Tính khử của NH_4^+ (do số oxi hóa -3) thể hiện khi đun nóng, khử được một số oxit kim loại kém hoạt động:

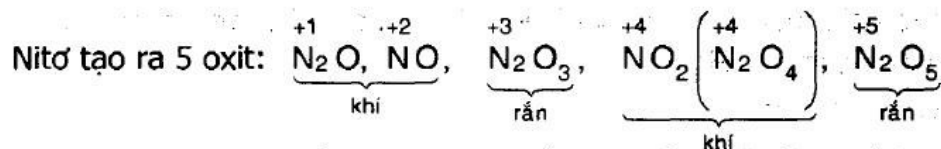


- Với oxit của những kim loại hoạt động, ví dụ như ZnO , có phản ứng sau xảy ra:



Lợi dụng những tính chất này, người ta dùng NH_4Cl để đánh sạch bề mặt kim loại trước khi hàn.

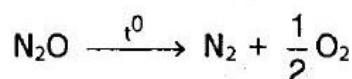
3.3. Các oxit của nitơ



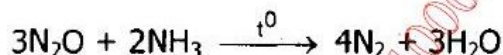
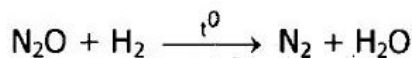
- N_2O và NO là oxit không tạo muối.
- N_2O_3 là anhidrit của axit nitơ HNO_2 .
- N_2O_5 là anhidrit của axit nitric HNO_3 .
- NO_2 là anhidrit hỗn tạp của 2 axit HNO_2 và HNO_3 .

a) Đinitơ oxit N_2O

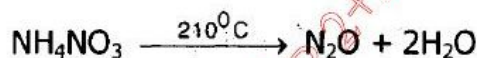
- Công thức cấu tạo: $\text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$
- Khí không màu, mùi vị dễ chịu, gây cười (khí cười)
- Bị thủy phân ở 500°C :



- Ở nhiệt độ cao, N_2O là chất oxi hóa:



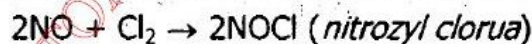
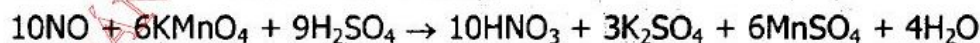
- Điều chế N_2O :

b) Nitơ oxit NO

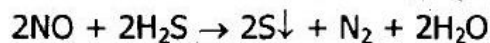
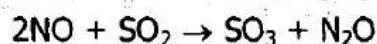
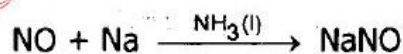
- Công thức cấu tạo: $\text{N} \equiv \text{O}$
- Khí không màu, $t_{nc}^0 = -163,7^\circ\text{C}$, $t_s^0 = -151,8^\circ\text{C}$.

Nguyên tử N trong phân tử NO có số oxi hóa +2 là số oxi hóa trung gian nên NO vừa thể hiện tính oxi hóa, vừa thể hiện tính khử.

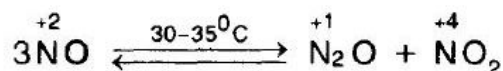
- Tính khử: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$



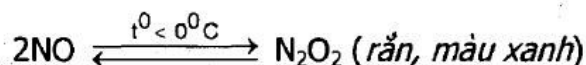
- Tính oxi hóa:



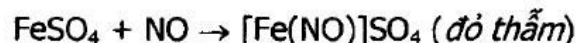
- Tính tự oxi hóa – khử



- Trùng hợp vì có electron độc thân:

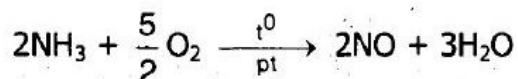


- Phối tử của phức chất nitrozyl

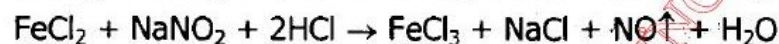
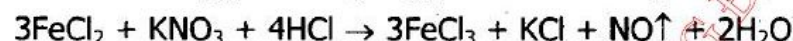
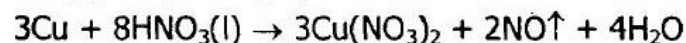


- Điều chế NO:

- Trong công nghiệp:



- Trong phòng thí nghiệm:

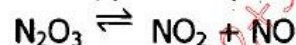


Chú ý: Lúc đầu khí NO thoát ra có lẫn khí NO₂, do đó cho hỗn hợp khí qua dung dịch FeSO₄ 20%, NO bị giữ lại dưới dạng phức chất nitrozyl [Fe(NO)]SO₄ $\xrightarrow{t^0}$ NO.

c) Đinitơ trioxit N₂O₃

- Tồn tại ở trạng thái rắn, màu lam nhạt, $t_{\text{nc}}^0 = -102^\circ\text{C}$ (biến thành chất lỏng màu lam thẫm).

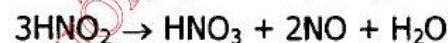
- Ở thể lỏng và hơi bị phân hủy theo phản ứng:



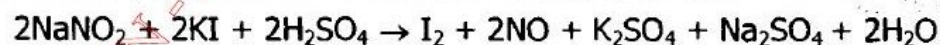
- Tan trong nước tạo thành axit yếu nitơ:



- Axit HNO₂ chỉ tồn tại ở trạng thái khí, trong dung dịch tự phân hủy:

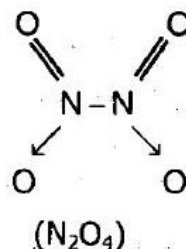
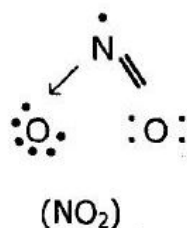


- Muối nitrit (NO₂⁻) bền hơn axit HNO₂ rất nhiều. HNO₂ và muối nitrit của kim loại kiềm MnO₂ đều vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử:



d) Nitơ đioxit (NO₂) và đinitơ tetraoxit (N₂O₄)

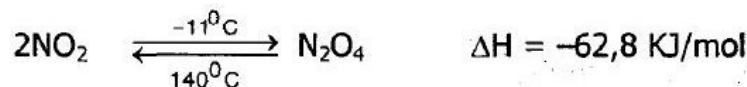
- Công thức cấu tạo:



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• NO_2 là chất khí màu nâu đỏ, mùi xốc khó chịu, hóa lỏng ở 21°C thành chất lỏng màu vàng nhạt và hóa rắn ở -11°C .

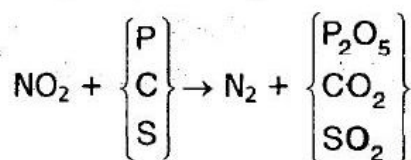
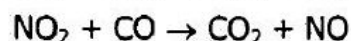
• Khả năng trùng hợp của NO_2 : Do có 1 electron độc thân ở nguyên tử N nên 2 phân tử NO_2 dễ dàng kết hợp với nhau tạo thành phân tử N_2O_4 theo phản ứng thuận nghịch:



(khí màu nâu) (khí không màu)

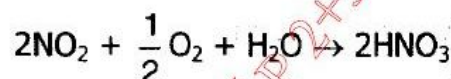
Ở một nhiệt độ thường luôn luôn có một hỗn hợp 2 khí NO_2 và N_2O_4 ở trạng thái cân bằng với nhau. Hơi N_2O_4 (lẫn NO_2) gây khó thở và ho, nếu hít nhiều bị sưng phổi.

• Tính oxi hóa: $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$

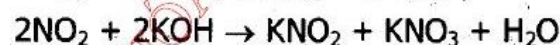


N_2O_4 là chất oxi hóa rất mạnh, tác dụng mãnh liệt với nhiều chất hữu cơ và đôi khi gây phản ứng nổ.

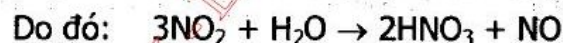
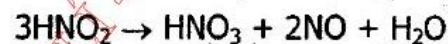
• Tính khử: $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$



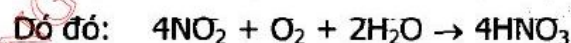
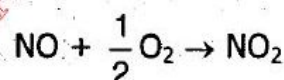
• Tính tự oxi hóa – khử:



• HNO_2 dễ bị phân hủy:

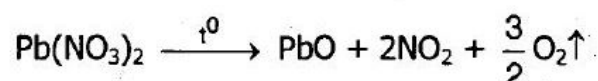
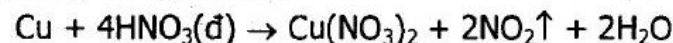


• Khi có mặt oxi:



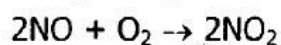
• Điều chế NO_2 :

– Trong phòng thí nghiệm:



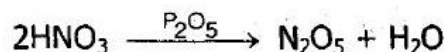
(Dùng nước đá làm sạch khí thu được NO_2 lỏng)

– Trong công nghiệp:



e) Đinitơ pentaoxit N_2O_5 (anhiđrit nitric)

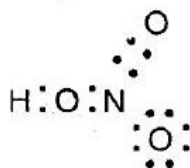
- N_2O_5 là chất rắn màu trắng, không bền, dễ phân hủy thành NO_2 và O_2 .
- Hòa hợp vừa đủ với nước cho ta HNO_3 :



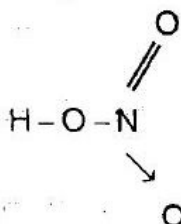
3.4. Axit nitric HNO_3

a) Cấu tạo phân tử

Công thức electron



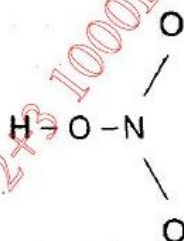
Công thức cấu tạo



Công thức phân tử



- Nguyên tử N trong phân tử HNO_3 ở trạng thái lai hóa sp^2 tạo 3 liên kết $\sigma_{\text{N-O}}$ và 1 liên kết $\pi_{\text{N-O}}$ không định vị:



- Nguyên tử N có số oxi hóa +5 (số oxi hóa tối đa của N)

b) Tính chất vật lí

- Ở điều kiện thường HNO_3 tinh khiết là một chất lỏng không màu có tỉ khối $d = 1,5$ và dễ bay hơi ($t_s^0 = 86^\circ\text{C}$), khó hóa rắn ($t_{nc}^0 = -41^\circ\text{C}$).

• Axit nitric đặc tan trong nước ở bất kì tỉ lệ nào. Nó tạo nên với nước hỗn hợp đồng sôi chứa 69,2% axit và sôi ở $121,8^\circ\text{C}$ dưới áp suất thường. Khi chưng cất dung dịch axit loãng hơn thì trước hết nước bay hơi cùng với một lượng axit và khi chưng cất dung dịch đậm đặc hơn thì trước hết axit bay hơi cùng với một lượng ít nước, đến khi cả dung dịch loãng cũng như dung dịch đặc đạt đến nồng độ 69,2% thì toàn bộ chất lỏng được chưng cất ở một nhiệt độ không đổi là $121,8^\circ\text{C}$ cho đến hết, giống như một chất lỏng tinh khiết.

- Dung dịch axit HNO_3 đậm đặc thường bán trên thị trường có tỉ khối 1,41 và nồng độ 68 – 69% tương đương với khoảng 15M.

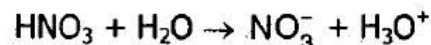
• Phân tử HNO_3 kém bền vì trạng thái lai hóa sp^2 và số oxi hóa +5 của N là không đặc trưng. Dung dịch đặc tự phân hủy ngoài ánh sáng hoặc khi đun nóng:



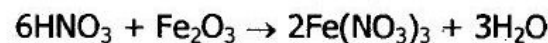
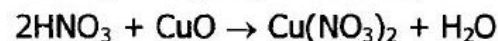
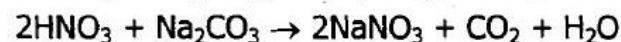
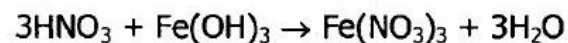
c) Tính chất hóa học

(1) Tính axit

- Dung dịch HNO_3 là một trong những axit mạnh:



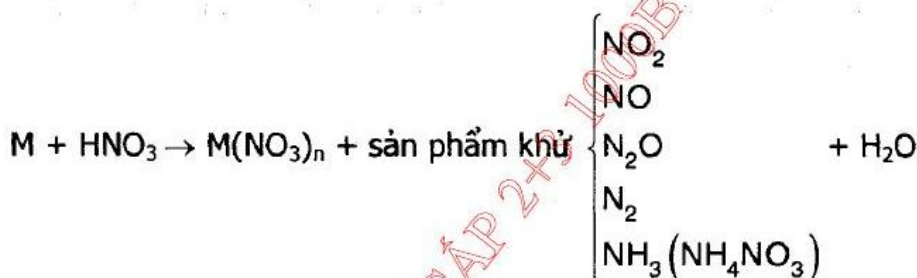
- HNO_3 thể hiện tính axit khi tác dụng với các chất không có khả năng khử:



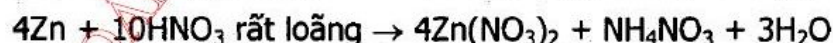
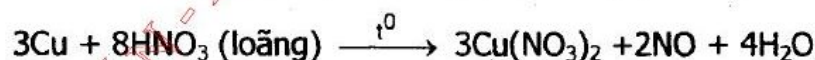
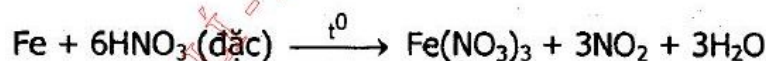
(Số oxi hóa của các nguyên tố không thay đổi)

(2) Tính oxi hóa

- HNO_3 thể hiện tính oxi hóa mãnh liệt vì có số oxi hóa tối đa của nguyên tử N là +5 và phân tử kém bền, thể hiện cả khi loãng.
- Tác dụng với các kim loại (trừ Au, Pt) cho muối nitrat kim loại có số oxi hóa tối đa:

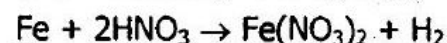
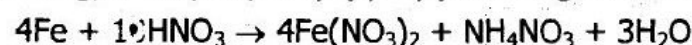


Sản phẩm khử của HNO_3 phụ thuộc vào nồng độ của axit và khả năng khử của kim loại: *Kim loại càng mạnh dung dịch axit càng loãng sẽ bị khử về số oxi hóa càng thấp.*

**Chú ý:**

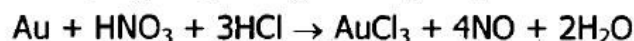
– Trong thực tế nồng độ HNO_3 thay đổi trong quá trình xảy ra phản ứng nên khi cho một kim loại tác dụng với HNO_3 có thể tạo ra nhiều sản phẩm khử có tỉ lệ khác nhau.

– HNO_3 thật loãng, ở nhiệt độ thấp (lạnh) phản ứng với Fe cho muối Fe^{2+} :

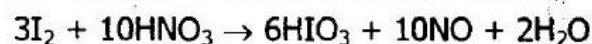
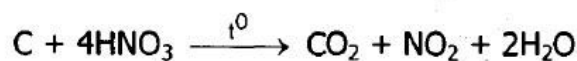


– Một số kim loại hoạt động vừa như Al, Fe, Cr bị thụ động hóa trong dung dịch HNO_3 đặc nguội.

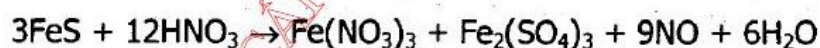
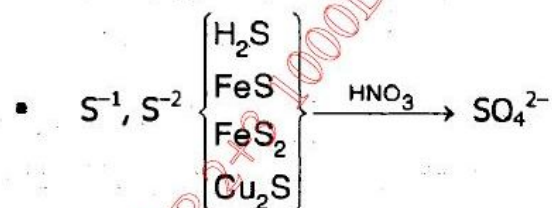
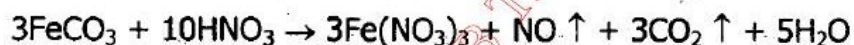
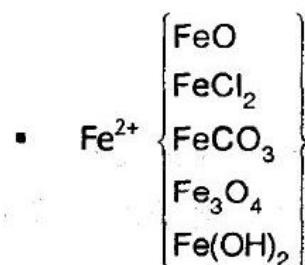
– Nước cường thủy (hỗn hợp HNO_3 và HCl theo tỉ lệ mol 1 : 3) hòa tan được Au, Pt (không hòa tan được Ag vì tạo ra AgCl không tan).



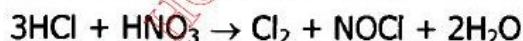
• Tác dụng với các phi kim: Khi đặc nóng, HNO_3 oxi hóa nhiều phi kim như C, P, S, I_2 ,... thành oxit axit với số oxi hóa thường là cao nhất của phi kim:



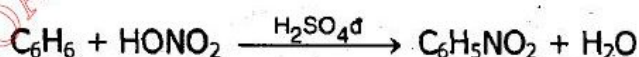
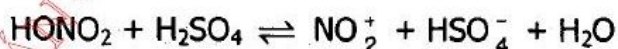
• Tác dụng với các hợp chất có tính khử: HNO_3 đặc oxi hóa các hợp chất có tính khử, chẳng hạn:



• Hợp chất của halogen (I^- , Br^- , Cl^-)

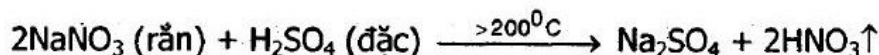
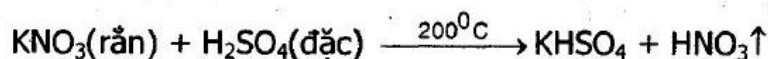


• Khi có mặt H_2SO_4 đặc, HNO_3 đặc có khả năng nitro hóa nhiều hợp chất hữu cơ vì có ion NO_2^+ tạo ra:



d) Điều chế HNO_3

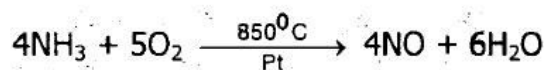
(1) Trong phòng thí nghiệm



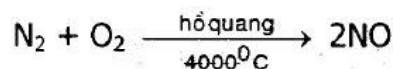
(2) Trong công nghiệp

Qua 3 giai đoạn:

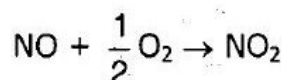
- Oxi hóa NH_3 thành NO :



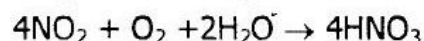
Hoặc tổng hợp NO từ không khí:



- Oxi hóa NO thành NO_2



- Chuyển NO_2 thành HNO_3



3.5. Muối nitrat NO_3^-

a) Tính chất vật lí

- Tất cả các muối nitrat đều tan và điện li hoàn toàn.
- Ion NO_3^- không màu do đó màu của dung dịch muối NO_3^- do màu của ion kim loại quyết định. Ví dụ:

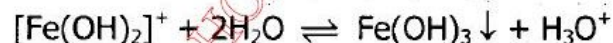
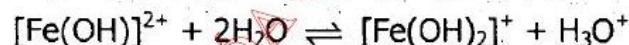
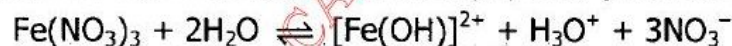
– Dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ có màu vàng nâu của ion Fe^{3+} .

– Dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ có màu xanh của ion Cu^{2+} .

b) Tính chất hóa học

- Sự thủy phân: Muối nitrat của kim loại kiềm, kiềm thổ không bị thủy phân.

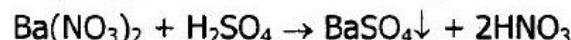
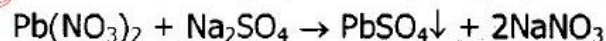
Muối nitrat của kim loại khác (hoặc của NH_4^+) bị thủy phân tạo môi trường axit:



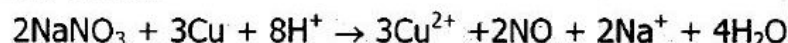
(rất ít)

→ Dung dịch muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tồn tại các ion: $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, H_3O^+ , NO_3^- , Fe^{3+} .

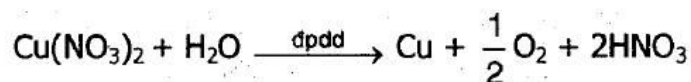
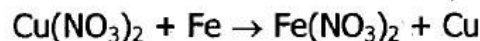
- Phản ứng trao đổi với dung dịch muối, dung dịch bazơ, dung dịch axit:



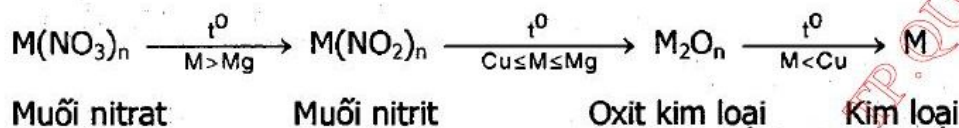
- Phản ứng oxi – hóa khử xảy ra do ion NO_3^- (trong môi trường axit hoặc bazơ có tính oxi hóa như HNO_3)



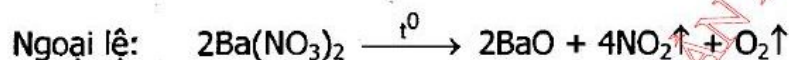
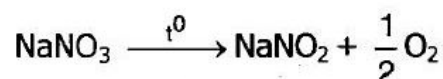
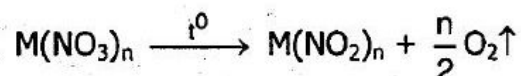
- Phản ứng oxi hóa – khử xảy ra do ion kim loại



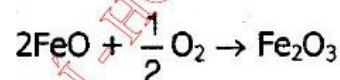
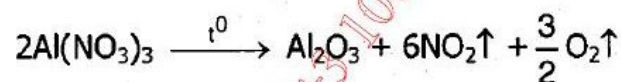
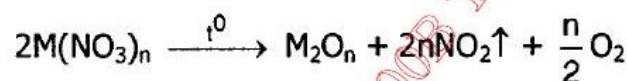
• Phản ứng nhiệt phân: Muối nitrat khan ở nhiệt độ cao là chất oxi hóa mạnh vì tất cả đều bị nhiệt phân giải phóng oxi. Độ bền của muối nitrit, oxit phụ thuộc vào độ hoạt động hóa học của kim loại:



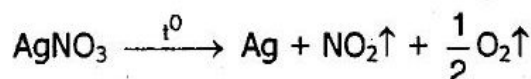
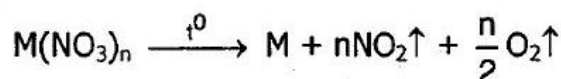
– Nhiệt phân muối nitrat của kim loại mạnh ($\text{M} > \text{Mg}$)



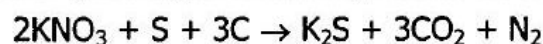
– Nhiệt phân muối nitrat của kim loại trung bình ($\text{Cu} \leq \text{M} \leq \text{Mg}$)



– Nhiệt phân muối nitrat của kim loại yếu ($\text{M} < \text{Cu}$)



- Thuốc súng đen (hỗn hợp 75% KNO_3 , 10% S và 15% than)



Ngoài các sản phẩm kể trên còn có CO , K_2CO_3 , K_2SO_4 . Các sản phẩm khí sinh ra làm tăng thể tích lên gấp gần 2000 lần thể tích của thuốc súng cho nên khi đốt cháy trong hệ thống kín, thuốc sẽ gây nổ.

4. Photpho và hợp chất của photpho

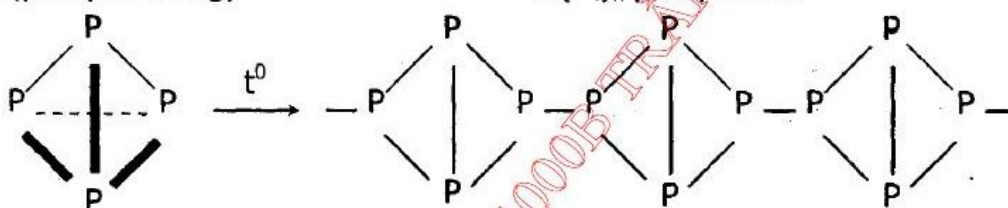
4.1. Cấu tạo và hình dạng của photpho

a) Photpho có hai dạng thù hình: photpho trắng và photpho đỏ

• Photpho trắng có công thức phân tử là P_4 : cấu trúc tứ diện, mỗi nguyên tử chiếm một đỉnh. Photpho trắng là một khối trong như sáp, có cấu trúc mạng tinh thể lập phương thuộc kiểu mạng phân tử, trong đó các phân tử P_4 liên kết với nhau bằng lực hút Vandevan tương đối yếu. Do đó photpho trắng tương đối mềm (có thể cắt dễ dàng bằng dao), t_{nc}^0 thấp ($44,2^0C$), dễ bay hơi (có thể bay hơi nhiệt độ thường), tỉ khối $d = 1,82$.

Photpho trắng bị oxi hóa bởi oxi và phát quang ngay ở nhiệt độ thường, không tan trong nước nhưng tan được trong một số dung môi hữu cơ như benzen,... Photpho trắng không tác dụng với nước nên được ngâm trong nước tránh bị oxi hóa. Photpho trắng rất độc, thở nhiều hơi photpho dẫn đến bệnh mục xương, ăn một lượng nhỏ photpho cũng có thể bị tử vong.

• P_4 (photpho trắng) $\xrightarrow{\text{đun nóng/chiếu sáng}}$ $(P_4)_n$ photpho đỏ

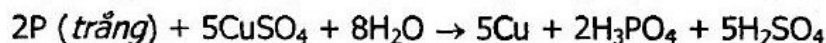
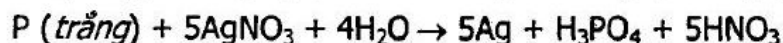
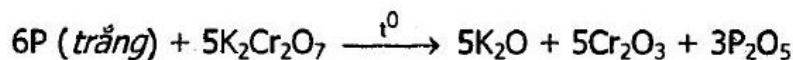
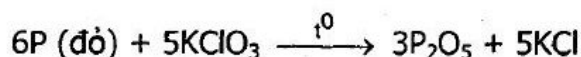
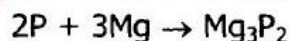
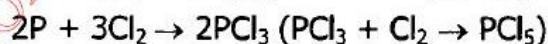
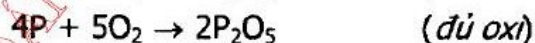
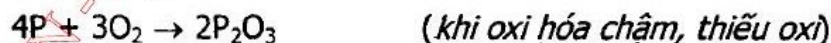


• Photpho đỏ là dạng polime của photpho trắng, chất bột màu đỏ, không tan trong nước và các dung môi khác, không độc.

b) Liên kết hóa trị P – P trong photpho yếu hơn liên kết $N \equiv N$ trong phân tử N_2 → photpho hoạt động mạnh hơn N_2 .

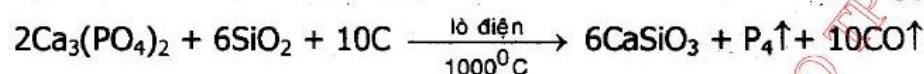
• Photpho đỏ hoạt động kém hơn photpho trắng vì liên kết P – P dạng photpho trắng yếu hơn trong photpho đỏ. Khi đun nóng mạnh, photpho đỏ chỉ bay hơi mà không hóa lỏng.

• Photpho phản ứng mạnh với oxi, halogen, kim loại, axit có tính oxi hóa, muối của vàng, bạc, chì và đồng:



• Photpho đỏ có thể bốc cháy khi va chạm với những chất oxi hóa mạnh KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KNO_3 . Tính chất này dẫn đến công dụng chủ yếu của photpho đỏ là làm *diêm*. Trong *thuốc đầu diêm* có các chất oxi hóa như KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 và các chất khử như S, tinh bột và keo dán. Trong *thuốc phần diêm* (tinh diêm) có photpho đỏ, Sb_2S_3 và keo dán. Để tăng thêm sự cọ xát người ta cho thêm bột thủy tinh nghiền mịn vào cả hai thứ thuốc đó. Khi quẹt một que diêm vào bao diêm, những hạt rất nhỏ của photpho đỏ ở trong phần diêm bốc cháy và đốt thuốc đầu diêm rồi que diêm bắt lửa.

c) *Điều chế photpho*: Nung nóng chảy photphat canxi với SiO_2 và than:

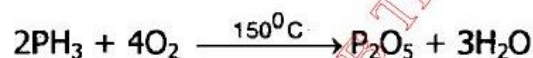


Hơi photpho bay ra dưới dạng phân tử P_4 , khi làm lạnh hơi photpho ngưng tụ thành photpho trắng. Đun nóng photpho trắng sẽ được photpho đỏ.

4.2. Hợp chất của phot pho

a) *Hợp chất của photpho với hiđro* (photphin và điphotphin)

- Photphin (PH_3) có cấu tạo tương tự amoniác (NH_3).
- PH_3 là một chất khí rất độc, có mùi tỏi, rất kém bền so với NH_3 , cháy trong không khí theo phản ứng:



- P_2H_4 (điphotphin) là một chất lỏng, dễ bay hơi, dễ bốc cháy ở điều kiện thường:

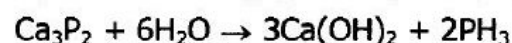


• Photphin có nhiều ở trong nơi xảy ra sự thối rữa các hợp chất hữu cơ giàu photpho trong điều kiện không có không khí (đầm lầy, nghĩa địa, ...). Bản thân photphin không có khả năng tự bốc cháy song do có lẫn điphotphin P_2H_4 nên photphin cũng cháy theo thành những ngọn lửa lập lòe trên mặt đất gọi là "ma trời".

- Photpho có tính bazơ yếu hơn nhiều so với amoniác, PH_3 chỉ tạo muối photphin khi phản ứng với axit rất mạnh:

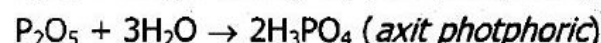
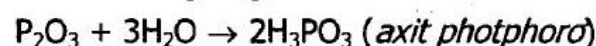


- Ứng dụng của PH_3 là sản xuất chất dầu để chế tạo ra thành phần của vôi chịu lửa:



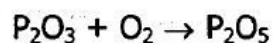
b) *Oxit của photpho*

- Điphotphotrioxit (P_2O_3) và điphotphopentaoxit (P_2O_5) đều là chất rắn, tan trong nước tạo thành axit tương ứng:

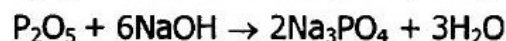
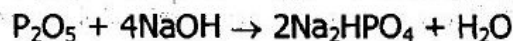
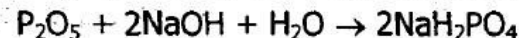


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

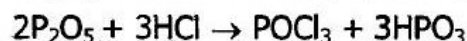
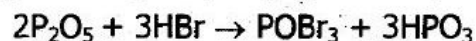
• P_2O_3 được tạo thành khi đốt photpho trong điều kiện thiếu oxi, vì vậy P_2O_3 cháy trong không khí ở điều kiện thường tạo P_2O_5 (phát quang):



• P_2O_5 là chất hút nước rất mạnh nên dùng để hút ẩm, làm khô các chất khí. P_2O_5 tác dụng với dung dịch NaOH tạo thành muối trung hòa và muối axit tùy vào tỉ lệ mol:

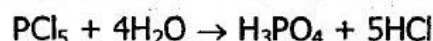
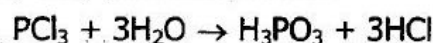


• P_2O_5 tác dụng với HBr, HCl, PCl_5 tạo thành photphoryl:



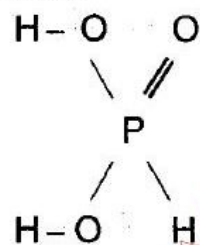
c) Halogenua của photpho

Photpho tricolorua (PCl_3) là chất lỏng và photpho pentacolorua (PCl_5) là chất rắn, khi gặp nước đều bị thủy phân hoàn toàn:

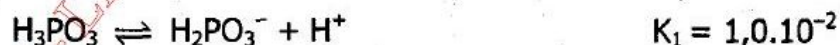


d) Axit photphorơ H_3PO_3

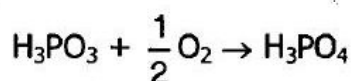
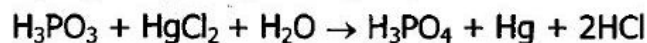
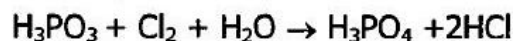
• Công thức cấu tạo:



• Ở trạng thái tự do, H_3PO_3 là những tinh thể không màu, chảy rữa trong không khí và dễ tan trong nước. Trong dung dịch, H_3PO_3 là một điaxit yếu, phân li hai nấc:



• H_3PO_3 có tính khử mạnh:



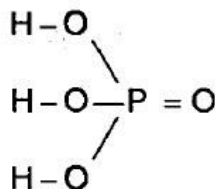
• Tự oxi hóa – khử:



• Muối photphorit thường không màu và khó tan trong nước (trừ các muối của K, Na, Ca là dễ tan).

e) Axit photphoric (axit ortho photphoric) H_3PO_4

- Công thức cấu tạo:



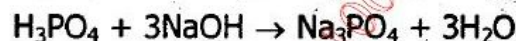
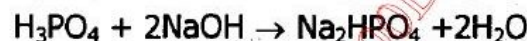
• H_3PO_4 ở thể lỏng siro, không màu, không mùi, không độc, dễ tan trong nước và ancol.

- H_3PO_4 là axit trung bình (triacid), phân li trong dung dịch theo 3 nấc:



So với axit H_2CO_3 ($k_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ và $k_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$) thì khả năng phân li của HPO_4^{2-} yếu hơn H_2CO_3 .

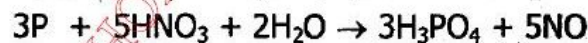
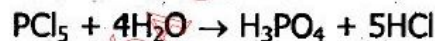
- Sản phẩm của phản ứng trung hòa tùy thuộc vào tỉ lệ mol giữa axit và bazơ:



- H_3PO_4 rất bền không có khả năng oxi hóa (khác với HNO_3).

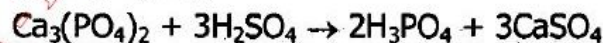
- Điều chế H_3PO_4

– Trong phòng thí nghiệm:

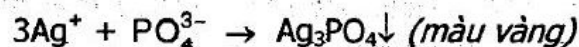


(đđ 30%)

– Trong công nghiệp:



• Muối photphat phần lớn không tan trong nước trừ photphat kim loại kiềm, amoni dihydrophosphat là tan trong nước. Nhận biết ion PO_4^{3-} :

**5. Phân bón hóa học**

Phân bón là nguồn dinh dưỡng bổ sung cho đất để tăng độ phì nhiêu của đất và năng suất cây trồng. Một số phân bón hóa học thường dùng là:

- Phân đạm (cung cấp nguyên tố N dưới dạng NO_3^- , NH_4^+) tạo nên các protein thực vật.

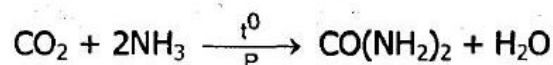
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Phân lân (cung cấp cho cây nguyên tố P dưới dạng PO_4^{3-}) tạo cho cây có bộ rễ tốt, dễ hút thức ăn.

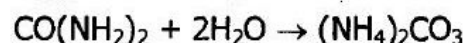
- Phân kali (cung cấp cho cây nguyên tố K dưới dạng K^+) thúc đẩy cây sinh hoa, kết trái, làm hạt.

5.1. Phân đạm

- Urê (NH_2)₂CO điều chế bằng phản ứng:



Urê khi gặp nước chuyển hóa:

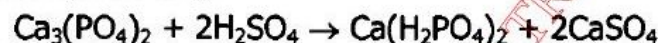


- Phân amôn: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (đạm 1 lá), NH_4NO_3 (đạm 2 lá).

- Phân nitrat: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,...

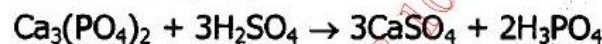
5.2. Phân lân

- Suphophosphat đơn là hỗn hợp gồm $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ và thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được điều chế theo phản ứng:

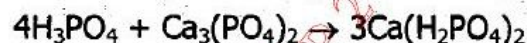


- Suphophosphat kép là $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ được điều chế qua hai giai đoạn:

- Đầu tiên điều chế H_3PO_4 :



- Lọc kết tủa CaSO_4 , rồi cho H_3PO_4 phản ứng với $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



5.3. Phân kali

- Kali có vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi chất trong cây. Phân kali giúp cho cây hấp thụ được nhiều đạm hơn, thúc đẩy quá trình ra hoa, kết trái và làm hạt. Tăng cường sức chống bệnh, chống rét và sức chịu đựng của cây.

- Hai loại phân kali chính là KCl và K_2SO_4

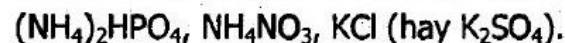
- KCl được sản xuất từ những khoáng vật như xinvinit ($\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$) và cacnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- Tro củi cũng được dùng để bón ruộng (K_2CO_3).

5.4. Phân hỗn hợp

Phân chứa cả đạm, lân, kali gọi chung là phân NPK. Ví dụ, *nitrophotka* là hỗn hợp của $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và KNO_3 . Loại phân này được sản xuất do trộn lẫn các loại phân đơn theo tỉ lệ N : P : K khác nhau, tùy theo loại đất và cây trồng.

NPK thu được khi nung nóng chảy hỗn hợp các muối:

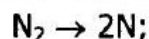


5.5. Phân phức hợp

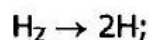
Phân phức hợp là hỗn hợp các chất được tạo ra đồng thời bằng tương tác hóa học của các chất. Ví dụ, *amophot* là hỗn hợp các muối $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, thu được khi cho amoniac tác dụng với axit photphoric.

B. BÀI TẬP NÂNG CAO

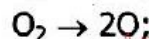
- Dựa vào độ âm điện của các nguyên tố hãy giải thích:
 - Tại sao từ nitơ đến bismut tính phi kim của các nguyên tố giảm dần?
 - Tại sao tính phi kim của nitơ yếu hơn so với oxi và càng yếu hơn so với flo?
- Tại sao trong các hợp chất, nitơ có hóa trị là 4, trong khi đó đối với các nguyên tố còn lại hóa trị tối đa của chúng là 5?
- a) Bismut là kim loại hay phi kim? Lấy ví dụ.
b) Natri bitmutat (NaBiO_3) là một chất oxi hóa mạnh. Nó có thể oxi hóa Mn^{2+} thành MnO_4^- . Viết phương trình hóa học của phản ứng.
- Lập các phương trình hóa học sau và cho biết As, Bi và Sb_2O_3 thể hiện tính chất gì?
 - $\text{As} + \text{HNO}_3 \text{ (đặc)} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaSbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- a) Tại sao nitơ là phi kim mạnh lại tồn tại được trong tự nhiên dưới dạng tự do?
b) Tại sao nitơ phản ứng được với nhiều kim loại, nhưng trong vỏ Quả Đất không gặp một nitrua kim loại nào cả?
- Xuất phát từ nhiệt phân li thành nguyên tử (ΔH) của các phân tử cho dưới đây, hãy cho biết ở điều kiện thường chất nào (nitơ, hiđro, oxi, clo) tham gia phản ứng hóa học khó nhất và chất nào dễ nhất? Vì sao?



$$\Delta H = 946 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = 431,8 \text{ kJ/mol}$$



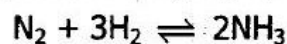
$$\Delta H = 491 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = 238 \text{ kJ/mol}$$

- Bằng những thí nghiệm nào có thể biết được nitơ có chứa tạp chất: clo, hidroclorua, hiđrosunfua? Viết phương trình phản ứng hóa học của các phản ứng tương ứng.
- Cho không khí sạch (không có hơi nước, hiđrosunfua và khí cacbonic) đi qua lớp vỏ bào magie nung nóng ở 600°C thu được một sản phẩm rắn và một hỗn hợp khí.
 - Sản phẩm rắn gồm những chất gì?
 - Cho hỗn hợp rắn vào trong nước nóng thu được những chất gì?
- Trộn 200,0ml dung dịch natri nitrit 3,0M và 200,0ml dung dịch amoni clorua 2,0M rồi đun nóng cho đến khi phản ứng thực hiện xong. Xác định thể tích khí nitơ tạo ra (đktc) và nồng độ mol các muối trong dung dịch sau phản ứng. Giả thiết thể tích của dung dịch biến đổi không đáng kể.

- Cho biết hằng số cân bằng của phản ứng:

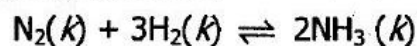


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Ở 25°C có $K_{25^{\circ}\text{C}} = 7,6.10^2$
- Ở 450°C có $K_{450^{\circ}\text{C}} = 6,5.10^{-3}$

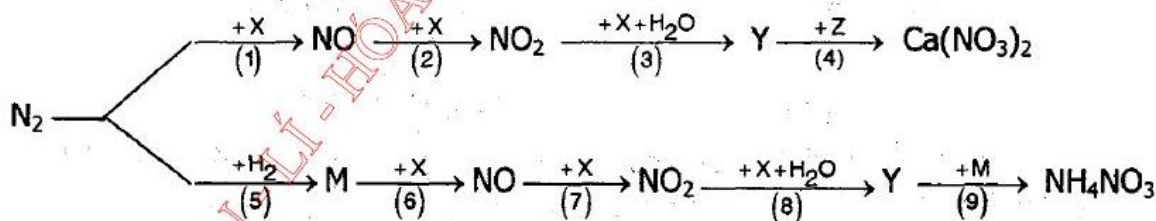
- Các hằng số cân bằng trên cho biết điều gì? Tại sao lại như vậy?
- Ảnh hưởng của áp suất, của nồng độ chất phản ứng, của xúc tác đến việc sản xuất amoniac như thế nào?

11. Xét phản ứng tổng hợp amoniac:



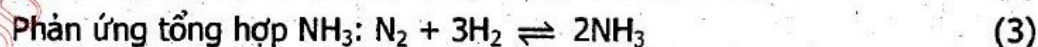
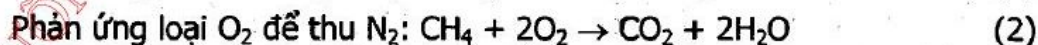
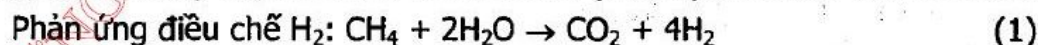
Ở nhiệt độ t , phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng.

- Cân bằng chuyển dịch theo chiều nào khi thêm H_2 ? Khi thêm NH_3 ?
 - Khi tăng thể tích của hệ thì cân bằng dịch chuyển như thế nào?
 - Giá trị của hằng số cân bằng thay đổi như thế nào trong trường hợp a)? trường hợp b)?
- 12.** Có 5 bình đựng riêng biệt 5 chất khí: N_2 , O_2 , NH_3 , Cl_2 và CO_2 . Hãy đưa ra một thí nghiệm đơn giản để nhận biết bình đựng khí NH_3 .
- 13.** Lập phương trình hóa học của các phản ứng sau đây:
- $\text{Fe} + \text{HNO}_3$ (đặc, nóng) $\rightarrow \text{NO}_2 \uparrow + \dots$
 - $\text{Fe} + \text{HNO}_3$ (loãng) $\rightarrow \text{NO} \uparrow + \dots$
 - $\text{Ag} + \text{HNO}_3$ (đặc) $\rightarrow \text{NO}_2 \uparrow + \dots$
 - $\text{P} + \text{HNO}_3$ (đặc) $\rightarrow \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
- 14.** Sơ đồ phản ứng sau đây cho thấy rõ vai trò của thiên nhiên và con người trong việc vận chuyển nitơ từ khí quyển vào trong đất, cung cấp nguồn phân đạm cho cây cối:



Hãy viết phương trình hóa học của các phản ứng trong sơ đồ chuyển hóa trên.

15. Hiện nay người ta sản xuất amoniac bằng cách chuyển hóa có xúc tác một hỗn hợp gồm không khí, hơi nước và khí metan (thành phần chính của khí thiên nhiên).



Để sản xuất khí amoniac, nếu lấy $841,7\text{m}^3$ không khí (chứa 21,03% O_2 ; 78,02% N_2 , còn lại là khí hiếm), thì cần phải lấy bao nhiêu m^3 khí metan và bao nhiêu m^3 hơi nước để có đủ lượng N_2 và H_2 theo tỉ lệ 1:3 về thể tích dùng cho phản ứng tổng hợp amoniac. Giả thiết các phản ứng (1,2) đều xảy ra hoàn toàn và các thể tích khí đo ở cùng điều kiện.

- 16.** Thực hiện phản ứng tổng hợp amoniac, kết quả thu được hỗn hợp A gồm N_2 , H_2 và NH_3 . Lấy V lít khí A rồi dùng tia lửa điện để phân hủy hoàn toàn NH_3 thu được 1,25V lít hỗn hợp khí B. Cho khí B lần lượt đi qua ống đựng CuO đốt nóng và ống đựng $CaCl_2$ khan (để hút nước) thì thể tích khí còn lại chỉ bằng 25% thể tích khí B. Cho biết các phản ứng đều xảy ra hoàn toàn và các thể tích khí đều ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất.
- Tính % thể tích mỗi khí trong hỗn hợp A.
 - Tính hiệu suất phản ứng tổng hợp amoniac (tạo ra hỗn hợp A)
 - Nếu sau khi tổng hợp amoniac, đưa nhiệt độ bình về trạng thái ban đầu thì áp suất trong bình thay đổi như thế nào so với áp suất ban đầu?
- 17.** Cho 13,5 gam nhôm tác dụng vừa đủ với 2,2 lít dung dịch HNO_3 , phản ứng tạo ra muối nhôm và một hỗn hợp khí gồm NO và N_2O . Tính nồng độ mol của dung dịch HNO_3 . Biết tỉ khối của hỗn hợp khí đối với hydro bằng 19,2.
- 18.** Đốt cháy hoàn toàn 4,4g một hỗn hợp sunfua kim loại có công thức MS (kim loại M có số oxi hóa +2 và +3 trong các hợp chất) trong lượng dư oxi. Chất rắn thu được sau phản ứng được hòa tan trong một lượng vừa đủ dung dịch HNO_3 37,8%. Nồng độ % của muối trong dung dịch thu được là 41,7%.
- Xác định công thức muối sunfua kim loại.
 - Tính khối lượng HNO_3 đã dùng.
- 19.** Người ta cho N_2 và H_2 vào một bình kín chân không dung tích 5,00 lít ở $500^\circ C$. Khi cân bằng được thiết lập thì có 3,01mol N_2 và 2,10 mol H_2 và 0,565 mol NH_3 .
- Tính hằng số cân bằng K_c của phản ứng tổng hợp amoniac ở $500^\circ C$:

$$N_2 (k) + 3H_2 (k) \rightleftharpoons 2NH_3 (k)$$
 - Tính khối lượng N_2 và H_2 ban đầu cho vào bình.
- 20.** Cho m_1 gam hỗn hợp gồm Mg, Al vào m_2 gam dung dịch HNO_3 24%. Sau khi các kim loại tan hết thu được 8,96 lít hỗn hợp khí X gồm NO, N_2O , N_2 (đktc) và dung dịch A. Thêm một lượng O_2 vừa đủ vào X, sau phản ứng thu được hỗn hợp khí Y. Dẫn Y từ từ qua dung dịch NaOH dư có 4,48 lít hỗn hợp khí Z bay ra (đktc). Tỉ khối của Z so với H_2 bằng 20. Nếu cho dung dịch NaOH vào A thì thu được lượng kết tủa lớn nhất là 62,2 gam.
- Tính m_1 , m_2 biết lượng HNO_3 lấy dư 20% so với lượng phản ứng.
 - Tính C% các chất trong dung dịch A.
- 21.** Hấp thụ 5,6 lít khí NH_3 (đktc) vào nước được 0,5 lít dung dịch A. Sau đó hấp thụ tiếp 3,36 lít khí SO_2 (đktc) vào dung dịch A thu được 0,5 lít dung dịch B. Nếu thêm rất chậm 0,1 lít dung dịch HCl 0,4 M vào dung dịch B thì được dung dịch C (không thấy có khí bay ra). Nếu lại thêm rất chậm 0,4 lít dung dịch NaOH 0,1M vào dung dịch C thì thu được dung dịch D (không có khí bay ra).
- Viết các phương trình hóa học của các phản ứng trong thí nghiệm trên.
 - Tính nồng độ ion trong các dung dịch B, C, D.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- 22.** Cho một ít chất chỉ thị phenolphthalein vào dung dịch NH_3 loãng thu được dung dịch A. Màu của dung dịch A thay đổi như thế nào khi:
- Đun nóng dung dịch một hồi lâu.
 - Thêm một số mol HCl bằng số mol NH_3 có trong dung dịch A.
 - Thêm một ít Na_2CO_3 .
 - Thêm AlCl_3 tới dư.
- 23.** Cho 20 gam bột (Al, Cu) tác dụng với 500ml dung dịch NaOH nồng độ a mol/l tới khi ngừng thoát khí thì thu được 6,72 lít H_2 (đktc) và còn lại m_1 gam chất rắn A. Hòa tan hoàn toàn A bởi dung dịch HNO_3 loãng thu được dung dịch B và khí NO duy nhất. Cho B tác dụng với lượng dư dung dịch NH_3 thu được 31,2 gam kết tủa C. Mặt khác, nếu cũng cho 20 gam bột trên tác dụng với 500 ml dung dịch HNO_3 b mol/l cho tới khi ngừng thoát khí thì thu được 6,72 lít khí NO duy nhất (đktc) và còn lại m_2 gam chất rắn.
- Tính a, b và thành phần % hỗn hợp đầu.
 - Nếu cho m_2 gam chất rắn trên tác dụng với H_2SO_4 đậm đặc, nóng thì thu được bao nhiêu lít khí ở đktc.
- 24.** Hòa tan 6,4 gam Cu vào 120ml dung dịch hỗn hợp gồm HNO_3 1M và H_2SO_4 0,5M thu được dung dịch A và V lít NO duy nhất (đktc).
- Cho biết kim loại Cu tan hết chưa.
 - Tính V.
 - Cô cạn dung dịch A thu được bao nhiêu gam muối khan.
- 25.** Cho 19,2 gam Cu vào 500ml dung dịch NaNO_3 1M, sau đó thêm tiếp 500ml dung dịch HCl 2M, thu được khí NO duy nhất và dung dịch A.
- Cho biết kim loại Cu tan hết chưa?
 - Tính thể tích khí NO (đktc).
 - Tính C_M các ion trong dung dịch A.
 - Phải thêm bao nhiêu lít dung dịch NaOH 0,2M để kết tủa hết Cu^{2+} trong dung dịch A.
- 26.** Cho một lượng Cu_2S tác dụng hoàn toàn với dung dịch HNO_3 đun nóng, thu được dung dịch A_1 và giải phóng khí A_2 không màu, bị hóa nâu trong không khí. Chia A_1 thành hai phần:
- Thêm dung dịch BaCl_2 vào phần 1 thấy tạo thành kết tủa trắng A_3 thực tế không tan trong axit dư.
 - Thêm lượng dư NH_3 vào phần 2, đồng thời khuấy đều, thu được dung dịch A_4 có màu xanh lam đậm.
- Xác định A_1, A_2, A_3, A_4 ?
 - Viết phương trình hóa học của các phản ứng trong thí nghiệm trên.
- 27.** Bằng phương pháp nào có thể tách được khí N_2 và khí CO_2 ra khỏi hỗn hợp khí $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$, hơi nước trong phòng thí nghiệm.

- 28.** Chỉ được dùng Cu vào một muối tùy ý hãy phân biệt các chất sau: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 .
- 29.** Có 6 bình khí: N_2 , H_2 , CO_2 , CO , Cl_2 , O_2 . Hãy nhận biết các chất trong các bình khí trên.
- 30.** Giải thích tại sao:
- Khi bón các loại phân đạm NH_4NO_3 , $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ thì độ chua của đất tăng lên?
 - Ure dùng làm phân đạm ảnh hưởng không đáng kể đến độ chua của đất.
 - Với đất chua (chứa H_2SO_4 tự do) thì phân $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ làm giảm độ chua của đất, ngược lại phân $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ làm tăng độ chua của đất.
- 31.** Tại sao ở điều kiện thường (25°C , 1 atm), nitơ tồn tại ở dạng phân tử N_2 trong khi đó photpho lại tồn tại ở dạng P_4 mà không xảy ra trường hợp ngược lại? Biết
- Năng lượng liên kết ba $\text{N} \equiv \text{N}$ là 946 kJ/mol
 - Năng lượng liên kết ba $\text{P} \equiv \text{P}$ là 485 kJ/mol
 - Năng lượng liên kết đơn $\text{N}-\text{N}$ là 159 kJ/mol
 - Năng lượng liên kết đơn $\text{P}-\text{P}$ là 213 kJ/mol.
- 32.** Khi nói về lượng axit photphoric sản xuất hàng năm, người ta thường biểu diễn bằng lượng P_2O_5 tương đương với axit photphoric sản xuất ra được tính từ lượng P_2O_5 nhân với 1,38.
- Tại sao hệ số chuyển đổi từ P_2O_5 sang H_3PO_4 là 1,38.
 - Năm 1988, lượng P_2O_5 sản xuất được trên toàn thế giới là 11,7 triệu tấn. Vậy lượng H_3PO_4 là bao nhiêu?
- 33.** Để xác định độ sạch của phân đạm amoni sunfat bán trên thị trường, người ta làm thí nghiệm như sau:
- Cho 2,1 gam đạm vào dung dịch NaOH dư đun nóng
 - Khí bay ra được hấp thụ bởi 40cm^3 axit sunfuric 0,5M.
 - Người ta thêm vào vài giọt phenolphthalein và chất chỉ thị không đổi màu.
 - Muốn cho chất chỉ thị đổi sang màu hồng, cần thêm 25cm^3 natri hidroxit 0,4M.
- Hỏi độ sạch của loại phân đạm này là bao nhiêu %?
- 34.** a) Tính lượng K_2O chứa trong 100 kg phân lân KCl .
b) Tính lượng P_2O_5 chứa trong 100kg $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ và trong 100kg $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.
- 35.** Hoà tan hoàn toàn 0,775g đơn chất A trong dung dịch HNO_3 đặc thu được một hỗn hợp X gồm hai khí (tồn tại trong điều kiện thích hợp) có khối lượng là 5,75g và một dung dịch gồm 2 axit có oxi với hàm lượng oxi lớn nhất. Để trung hoà hai axit này cần dùng vừa hết 0,1 mol NaOH .
- Xác định thành phần % theo số mol của mỗi chất trong hỗn hợp X.
Biết $d(\text{X}/\text{H}_2) = 38,3$.
 - Xác định đơn chất A.
 - Tính tỷ lệ số mol 2 axit có trong dung dịch sau phản ứng.

- 36.** Thủy phân hoàn toàn 2,475 gam halogenua của photpho người ta thu được hỗn hợp 2 axit (axit của photpho với số oxi hóa tương ứng và axit không chứa oxi của halogen). Để trung hòa hoàn toàn hỗn hợp này cần dùng 45 ml dung dịch NaOH 2M. Xác định công thức của halogenua đó.
- 37.** Cho 150 ml dung dịch K_3PO_4 2M tác dụng vừa đủ với 50 ml dung dịch H_3PO_4 4M, sau phản ứng thu được dung dịch gồm hai chất rồi pha loãng thành 500ml dung dịch A.
- Cần thêm bao nhiêu ml dung dịch HCl 0,2M vào 100ml dung dịch A để thu được dung dịch có pH làm phenolphthalein đổi màu (tức dung dịch K_2HPO_4).
 - Tính nồng độ mol muối K_2HPO_4 .
 - Cần bao nhiêu ml dung dịch KOH 0,2M vào 100ml dung dịch A để thu được dung dịch có pH làm phenolphthalein đổi màu (tức dung dịch K_2HPO_4). Tính nồng độ mol muối K_2HPO_4 .
- 38.** Để loại trừ các ion NO_3^- trong nước (các ion NO_3^- có mặt trong nước xuất phát từ phân bón) có thể khử nó thành NO_2^- bằng cách cho đi qua lưới có chứa bột Cd.
- Viết nửa phản ứng của hai cặp NO_3^-/HNO_2 và HNO_2/NO trong môi trường axit. Chứng minh rằng HNO_2 bị phân hủy trong môi trường pH = 0 đến 6.
 - Ở pH = 7, nồng độ NO_3^- là $10^{-2}M$. Viết phản ứng giữa Cd và NO_3^- . Hỏi NO_3^- có bị khử hoàn toàn ở 25°C trong điều kiện này không? Tính nồng độ NO_3^- còn lại trong nước khi cân bằng.
 - Tính thế khử (thế oxy hóa - khử) chuẩn của cặp NO_3^-/NO_2^- ở pH = 14 và 25°C
- Cho biết các số liệu sau ở 25°C: $E^\circ(NO_3^-/HNO_2) = 0,94V$; $E^\circ(HNO_2/NO) = 0,98V$; $E^\circ(Cd^{2+}/Cd) = -0,40V$; $K_a(HNO_2) = 5 \cdot 10^{-4}$; $K_s(Cd(OH)_2) = 1,2 \cdot 10^{-14}$.
- 39.** Nhiệt phân chất rắn tinh thể không màu X ở 450°C thu được hỗn hợp ba khí (hỗn hợp 1) có tỉ khối so với hiđro là 40,6. Khi làm lạnh hỗn hợp (1) đến 150°C thì được một chất lỏng và một hỗn hợp khí (2), có tỉ khối so với hiđro là 20,7 và thể tích là 2,279 lần nhỏ hơn thể tích hỗn hợp (1) đo ở 450°C. Hỗn hợp (2) sau khi làm lạnh đến 30°C, được cho qua dung dịch kiềm dư thì chỉ còn lại trong pha khí một chất khí không cháy (nhưng duy trì sự cháy), có tỉ khối so với hiđro là 16 và thể tích là 4,188 lần nhỏ hơn thể tích hỗn hợp (2) ở 150°C.
- Xác định công thức của X.
 - Viết các phương trình hóa học của phản ứng xảy ra.
- 40.** Cho 6,2g photpho vào bình 300ml; cho 5g khí A vào bình và đun nóng bình đến 300°C. Để cố định được khí B tạo thành từ phản ứng này thì cần phải cho nó đi qua 40ml dung dịch HI 0,1M.
- Xác định khí A (là đơn chất) và khí B (%P = 91,2 về khối lượng).

- b) Tính % thể tích của B trong hỗn hợp khí.
 c) Tính hằng số cân bằng K_p và hiệu suất của B.
41. Hoà tan 0,775g một đơn chất trong HNO_3 được một hỗn hợp khí có khối lượng là 5,750g và một dung dịch 2 axit chứa oxi, với hàm lượng oxi là lớn nhất. Để trung hoà dung dịch 2 axit này cần 0,1 mol NaOH.
- a) Xác định thành phần hỗn hợp khí thu được ở 90°C (% về thể tích), biết tỉ khối của hỗn hợp so với hiđro là 38,3.
 b) Xác định đơn chất nói trên.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a) Tính phi kim giảm từ nitơ đến bitmut vì độ âm điện của các nguyên tố giảm dần.
 b) Các nguyên tố nitơ, oxi, flo đều thuộc chu kì 2 của bảng tuần hoàn. Theo quy luật, trong chu kì, độ âm điện tăng dần từ nitơ, đến oxi và flo. Do đó nitơ có tính phi kim yếu nhất.
2. Vì nguyên tử N không có obitan d trống, nên ở trạng thái kích thích không xuất hiện 5 electron độc thân để tạo thành 5 liên kết cộng hóa trị. Ngoài khả năng tạo 3 liên kết cộng hóa trị bằng sự góp chung electron, nitơ còn có khả năng tạo một liên kết cho – nhận (phối trí).
 Các nguyên tố còn lại trong nhóm nitơ, khi ở trạng thái kích thích nguyên tử của chúng xuất hiện 5 electron độc thân nên có khả năng tạo 5 liên kết cộng hóa trị.
3. a) Trong nhóm VA, Bi là một kim loại. Dẫn chứng: Bi_2O_3 là một bazơ, nó chỉ tan trong axit tạo thành muối bitmut (III) mà không tan trong bazơ.

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 (\text{r}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Bi}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$$

 b) $5\text{NaBiO}_3(\text{r}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow$

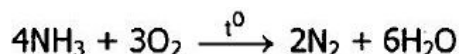
$$\rightarrow 5\text{Bi}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{Na}^+(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$$
4. a) $\text{As} + 5\text{HNO}_3(\text{đ}) \xrightarrow{t^0} \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (As thể hiện tính khử)
 b) $\text{Bi} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Bi thể hiện tính khử)
 c) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Sb_2O_3 là oxit bazơ)
 d) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaSbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Sb_2O_3 là oxit axit)
5. a) Nitơ là phi kim mạnh, nhưng đơn chất nitơ hoạt động hóa học kém ở nhiệt độ thường, tồn tại được trong tự nhiên (khí quyển) vì phân tử N_2 có liên kết ba ($\text{N} \equiv \text{N}$) rất bền, không thể phân hủy thành nguyên tử khi ở nhiệt độ thấp hoặc không có xúc tác.
 b) N_2 phản ứng với nhiều kim loại (với Li ở nhiệt độ thường và với Ca, Mg khi nóng) tạo ra các nitrua kim loại (Li_3N , Ca_3N_2 , Mg_3N_2 ...) Khi hình thành Quả Đất,

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

thời kì đầu rất nóng là điều kiện cho nitơ có thể tạo với một số kim loại mạnh thành những nitrua.

Nhưng ở nhiệt độ này hiđro và oxi cũng đã hóa hợp với nhau tạo thành nước. Khi có mặt nước, các nitrua kim loại đều bị thủy phân thành bazơ kiềm và amoniac. Ví dụ: $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$

Amoniac tạo ra có thể cháy, nghĩa là bị oxi của không khí oxi hóa cho trở lại nitơ:



Vì vậy vỏ Quả Đất không tồn tại một nitrua nào cũng là điều dễ hiểu.

6. Để chuyển 1 mol phân tử N_2 thành nguyên tử N cần tiêu tốn 946kJ (lượng nhiệt lớn nhất) $\rightarrow \text{N}_2$ tham gia phản ứng hóa học khó nhất.

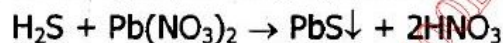
Nhiệt nguyên tử hóa của clo là thấp nhất (238kJ/mol) $\rightarrow \text{Cl}_2$ tham gia phản ứng hóa học dễ nhất.

7. – Dẫn lượng khí N_2 có lẫn Cl_2 qua dung dịch kiềm ở nhiệt độ thường $\rightarrow$ dung dịch có tính tẩy màu (nước Gia-ven):

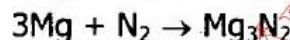
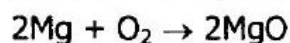


– Dẫn khí N_2 có lẫn HCl qua nước cất, HCl tan nhiều trong nước thu được dung dịch có tính axit (làm quì tím hóa đỏ).

– Dẫn khí N_2 có lẫn H_2S qua dung dịch muối $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, xuất hiện kết tủa màu đen:

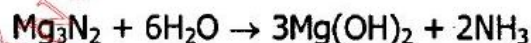


8. a) Không khí sạch chứa N_2 , O_2 và rất ít các khí hiếm đi qua lớp vỏ bào magie nung nóng ở $600^\circ\text{C} \rightarrow$ sản phẩm rắn gồm MgO , Mg_3N_2 do phản ứng:



Các khí hiếm (Ar, Ne, Kr, ...) không phản ứng với Mg.

b) Cho sản phẩm rắn (MgO , Mg_3N_2) vào nước nóng, MgO tan một phần tạo sản phẩm $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ít tan. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ là bazơ trung bình, phần tan trong nước của nó phân li một phần tạo thành ion Mg^{2+} và OH^- bị hiđrat hóa. Mg_3N_2 bị thủy phân hoàn toàn, giải phóng khí NH_3 có mùi khai và $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ít tan:

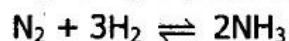


9.
$$\begin{array}{ccccccc} \text{NaNO}_2 & + & \text{NH}_4\text{Cl} & \xrightarrow{t^0} & \text{NaCl} & + & \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \\ 0,4 & \leftarrow & 0,4 & \rightarrow & 0,4 & \rightarrow & 0,4 \end{array}$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,4 \cdot 22,4 = 8,96 \text{ lít}$$

Dung dịch sau phản ứng $\begin{cases} \text{NaCl} : 0,4 \text{ mol} \rightarrow 1,0\text{M} \\ \text{NaNO}_2 : (0,6 - 0,4) = 0,2 \text{ mol} \rightarrow 0,5\text{M} \end{cases}$

10. a) Khi nhiệt độ tăng, hằng số cân bằng của phản ứng giảm $\rightarrow$ phản ứng tổng hợp amoniac từ N_2 và H_2 là phản ứng tỏa nhiệt:



$$\Delta H < 0$$

Theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng LơSa-tơ-li-ê, đối với một phản ứng thuận nghịch tỏa nhiệt, khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển theo chiều nghịch, giảm dần giá trị hằng số cân bằng.

b) Tăng áp suất của hỗn hợp khí; tăng nồng độ các chất tham gia phản ứng (N_2 , H_2); giảm nồng độ của chất tạo thành (NH_3) → cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, có lợi cho việc sản xuất amoniac.

Xúc tác không có ảnh hưởng gì đến giá trị của hằng số cân bằng nhưng làm tăng tốc phản ứng do đó tăng năng suất sản xuất.

11. a) Khi thêm H_2 , cân bằng chuyển dịch sang phải.

Khi thêm NH_3 , cân bằng chuyển dịch sang trái.

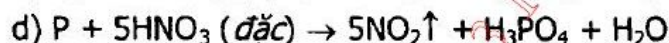
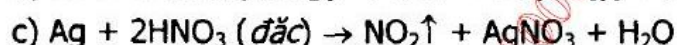
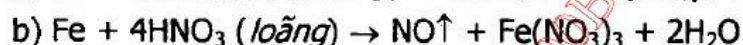
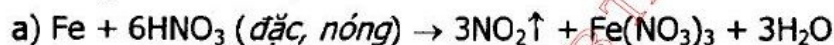
b) Khi tăng thể tích của hệ thì nồng độ của tất cả các chất đều giảm. Cân bằng chuyển dịch sang trái tức là về phía tạo ra số mol phân tử khí lớn hơn.

c) Trong trường hợp a) cũng như b), giá trị hằng số cân bằng K đều không đổi vì hằng số cân bằng chỉ thay đổi theo nhiệt độ mà ở đây nhiệt độ không đổi.

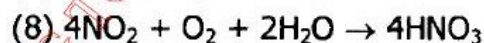
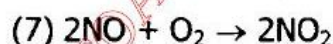
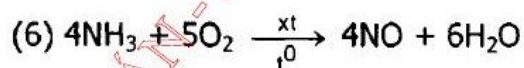
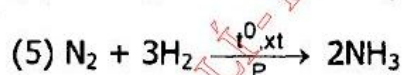
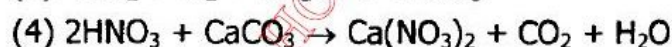
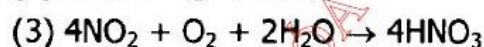
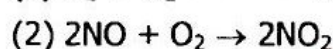
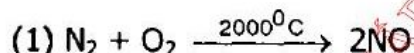
12. Dùng giấy quỳ tím ẩm → phát hiện ra NH_3 làm quỳ tím chuyển sang màu xanh.

Hoặc có thể dùng que quẩn bông tẩm dung dịch HCl đặc đưa vào miệng bình → xuất hiện khói trắng → bình đựng NH_3 .

13. Phương trình hóa học:



14. Các phương trình hóa học:



$$15. \quad V_{O_2} = \frac{841,7 \cdot 21,03}{100} = 177m^3 \quad V_{N_2} = \frac{841,7 \cdot 78,02}{100} = 656,7m^3$$

$$(3) \rightarrow V_{H_2} = 3 \cdot V_{N_2} = 3 \cdot 656,7 = 1970m^3$$

$$(2) \rightarrow V_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2} V_{\text{O}_2} = \frac{177}{2} = 88,5 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{O}_2} = 177 \text{ m}^3$$

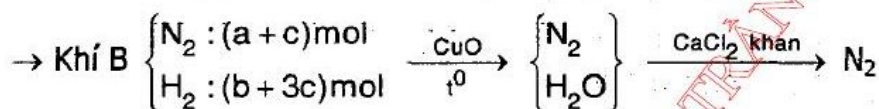
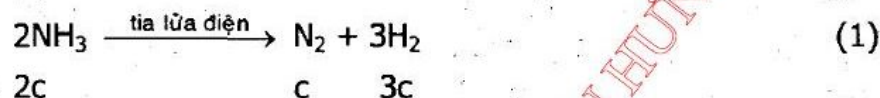
$$(1) \rightarrow V_{\text{CH}_4} = \frac{1}{4} V_{\text{H}_2} = \frac{1970}{4} = 492,5 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} V_{\text{H}_2} = \frac{1970}{2} = 985 \text{ m}^3$$

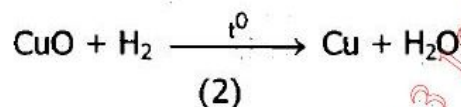
$$\Rightarrow V_{\text{CH}_4} = 492,5 + 88,5 = 581 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 985 - 177 = 808 \text{ m}^3$$

16. a) Giả sử trong V lít hỗn hợp A có a mol N_2 , b mol H_2 và 2c mol NH_3 . Ta có:



$$(n_B = a + b + 4c)$$



$$\rightarrow \begin{cases} (a+b+4c) = 1,25(a+b+2c) \\ a+c = 0,25(a+b+4c) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a = 1,5c \\ b = 4,5c \end{cases}$$

$$\rightarrow \text{V lít A} \begin{cases} \text{N}_2 : 1,5c \text{ mol} \\ \text{H}_2 : 4,5c \text{ mol} \\ \text{NH}_3 : 2c \text{ mol} \end{cases} \rightarrow n_A = 8c \text{ mol}$$

$$\rightarrow \% \text{N}_2 = \frac{1,5c \cdot 100}{8c} = 18,75\%$$

$$\% \text{H}_2 = \frac{4,5c \cdot 100}{8c} = 56,25\%$$

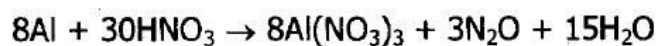
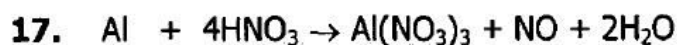
$$\% \text{NH}_3 = 100 - 18,75 - 56,25 = 25\%$$

$$\text{b) } H = \frac{2c}{5c} \cdot 100 = 40\%$$

$$\text{c) } n_{\text{khí}} (\text{sau khi tổng hợp amoniac}) = a + b + 2c = 8c \text{ mol}$$

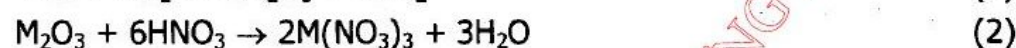
$$n_{\text{khí}} (\text{trước khi tổng hợp amoniac}) = 2,5c + 7,5c = 10c \text{ mol}$$

$$\rightarrow \frac{P_{\text{sau}}}{P_{\text{trước}}} = \frac{n_{\text{sau}}}{n_{\text{trước}}} = \frac{8}{10} \quad (\text{áp suất giảm})$$



$$\rightarrow \begin{cases} x + \frac{8y}{3} = \frac{13,5}{27} = 0,5 \\ \frac{30x + 44y}{x + y} = 19,2 \cdot 2 = 38,4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0,1 \\ y = 0,15 \end{cases}$$

$$\Rightarrow n_{\text{HNO}_3} = 4x + \frac{30y}{3} = 1,9 \text{ mol} \rightarrow C_M(\text{HNO}_3) = \frac{1,9}{2,2} = 0,86\text{M}$$



a) Từ (1, 2) $\rightarrow n_{\text{M}(\text{NO}_3)_3} = n_{\text{MS}}; n_{\text{HNO}_3} = 3 \cdot n_{\text{MS}}$

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{63 \cdot 100 \cdot 3 \cdot n_{\text{MS}}}{37,8} = 500 \cdot n_{\text{MS}}$$

$$m_{\text{dd}} = 500 \cdot n_{\text{MS}} + \frac{1}{2} n_{\text{MS}} (2\text{M} + 48) = n_{\text{MS}} (524 + \text{M})$$

Theo bài ta có: $\frac{n_{\text{MS}} (524 + \text{M}) \cdot 41,7}{100} = n_{\text{MS}} (\text{M} + 186) \rightarrow \text{M} = 56\text{g/mol} \rightarrow \text{FeS}$

b) $n_{\text{FeS}} = \frac{4,4}{88} = 0,05 \text{ mol}$

(1,2) $\rightarrow n_{\text{HNO}_3} = 3 \cdot n_{\text{FeS}} = 0,15 \text{ mol}$

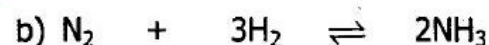
Khối lượng dung dịch HNO_3 37,8% cần dùng là: $\frac{0,15 \cdot 63 \cdot 100}{37,8} = 25\text{g}$

19. a) Nồng độ các chất tại trạng thái cân bằng:

$$[\text{N}_2] = \frac{3,01}{5,00} = 0,602\text{M}; [\text{H}_2] = \frac{2,10}{5,00} = 0,42\text{M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,565}{5,00} = 0,113\text{M}$$

$$\rightarrow K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,113)^2}{(0,602)(0,42)^3} = 0,286$$



$$\frac{0,565}{2} \leftarrow \frac{3 \cdot 0,565}{2} \leftarrow 0,565$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\text{– Lượng } N_2 \text{ ban đầu: } 3,01 + \frac{0,565}{2} = 3,2925 \text{ mol } N_2 \text{ hay } 92,19g \text{ } N_2$$

$$\text{– Lượng } H_2 \text{ ban đầu: } 2,10 + \frac{3,0,565}{2} = 2,9475 \text{ mol } H_2 \text{ hay } 5,895g \text{ } H_2$$

$$20. a) n_X = \frac{8,96}{22,4} = 0,4 \text{ mol}$$

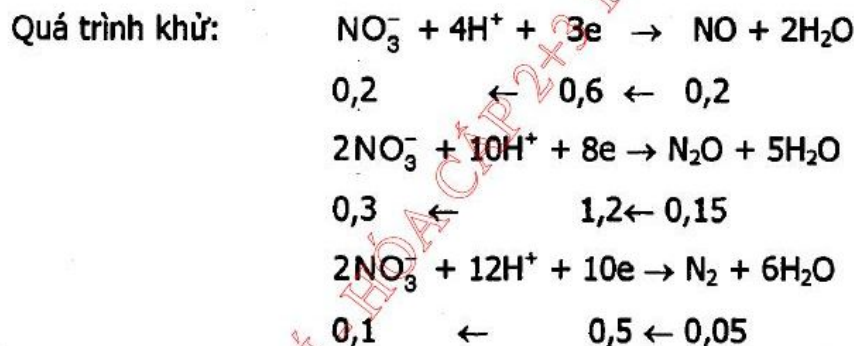
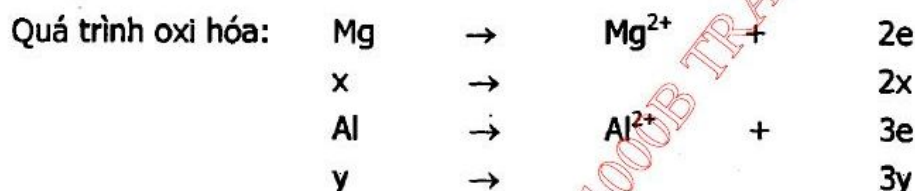


$$\rightarrow n_X = n_Y$$

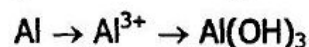
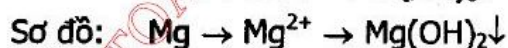
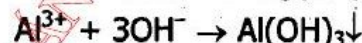
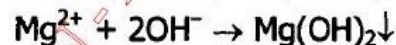


$$\rightarrow n_Z = n_{N_2O} + n_{N_2} = \frac{4,48}{22,4} = 0,2 \rightarrow n_{NO} = 0,2 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} n_{N_2O} + n_{N_2} = 0,2 \\ \overline{M_Z} = \frac{44.n_{N_2O} + 28.n_{N_2}}{0,2} = 40 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} n_{N_2O} = 0,15 \text{ mol} \\ n_{N_2} = 0,05 \text{ mol} \end{cases}$$



$$\text{Áp dụng BTE } \rightarrow 2x + 3y = 0,6 + 1,2 + 0,5 = 2,3 \quad (1)$$

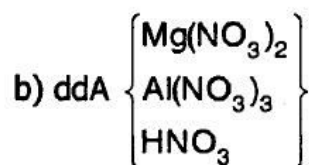


$$\rightarrow m \downarrow = 58x + 78y = 62,2 \quad (2)$$

$$(1,2) \rightarrow x = 0,4 \text{ mol}; y = 0,5 \text{ mol} \rightarrow m_1 = 23,1g$$

$$n_{HNO_3} = n_{NO_3^- \rightarrow \text{khí}} + n_{NO_3^- \rightarrow \text{muối}} = 2,9 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_2 = \frac{2,9.63.100.120}{24.100} = 913,5g$$



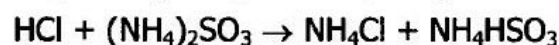
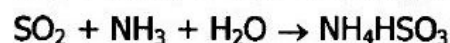
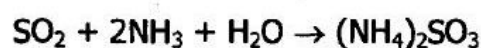
$$\rightarrow m_A = 913,5 + 23,1 - (0,2.30 + 0,15.44 + 0,05.28) = 922,6g$$

$$\rightarrow \% \text{Mg(NO}_3)_2 = 6,42\%$$

$$\% \text{Al(NO}_3)_3 = 11,54\%$$

$$\% \text{HNO}_3 \text{ dư} = 3,96\%$$

21. a) Phương trình hóa học các phản ứng



b) Số mol các chất:

$$n_{\text{NH}_3} = 0,25 \text{ mol}, n_{\text{SO}_2} = 0,15 \text{ mol}; n_{\text{HCl}} = 0,04 \text{ mol}; n_{\text{NaOH}} = 0,04 \text{ mol}.$$

0,5 lít dung dịch $\left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 : 0,1 \text{ mol} \\ \text{NH}_4\text{HSO}_3 : 0,05 \text{ mol} \end{array} \right.$

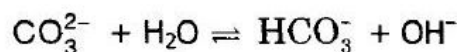
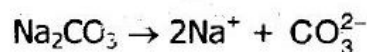
Dung dịch B $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4^+ : 0,5\text{M} \\ \text{SO}_3^{2-} : 0,2\text{M} \\ \text{HSO}_3^- : 0,1\text{M} \end{array} \right.$

0,6 lít dung dịch C $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{Cl} : 0,04 \text{ mol} \\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 : 0,06 \text{ mol} \\ \text{NH}_4\text{HSO}_3 : 0,09 \text{ mol} \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4^+ : 0,417\text{M} \\ \text{Cl}^- : 0,0667\text{M} \\ \text{SO}_3^{2-} : 0,1\text{M} \\ \text{HSO}_3^- : 0,15\text{M} \end{array} \right.$

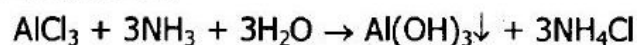
1 lít dung dịch D $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_3 : 0,02 \text{ mol} \\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 : 0,08 \text{ mol} \\ \text{NH}_4\text{HSO}_3 : 0,05 \text{ mol} \\ \text{NH}_4\text{Cl} : 0,04 \text{ mol} \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4^+ : 0,25\text{M} \\ \text{SO}_3^{2-} : 0,1\text{M} \\ \text{HSO}_3^- : 0,05\text{M} \\ \text{Na}^+ : 0,04\text{M} \\ \text{Cl}^- : 0,04\text{M} \end{array} \right.$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

22. a) Đun nóng màu hồng nhạt dần do khí NH_3 bay lên nên làm pH của dung dịch giảm xuống (tính bazơ giảm).
 b) Khi cho một số mol HCl bằng số mol NH_3 thì dung dịch không màu vì tạo ra NH_4Cl ($\text{pH} < 7$).
 c) Khi thêm một ít $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ dung dịch có màu hồng đậm vì do muối Na_2CO_3 thủy phân cho môi trường bazơ:

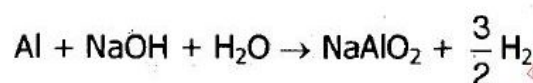


- d) Khi thêm AlCl_3 tới dư:



NH_4Cl và AlCl_3 dư đều thủy phân cho môi trường axit $\rightarrow$ màu hồng mất dần.

23. Nếu phản ứng với NaOH hết Al, chất rắn A chỉ có Cu, dung dịch B là $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ khi tác dụng với dung dịch NH_3 tạo phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ tan $\rightarrow$ không có kết tủa C $\rightarrow$ trái với đề bài $\rightarrow$ Al dư và NaOH hết.



x x

$$n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2}x = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \rightarrow x = 0,2 \rightarrow a = \frac{0,2}{0,5} = 0,4\text{M}$$

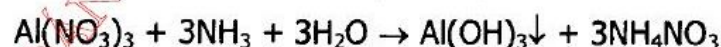
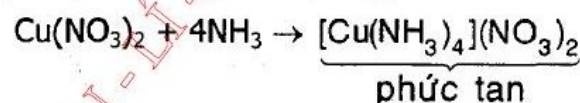
- A(Cu, Al)



0,4

0,4

- dung dịch B: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$



0,4

$$\frac{31,2}{78} = 0,4$$

$$m_{\text{Al}} = (0,2 + 0,4) \cdot 27 = 16,2\text{g} \rightarrow \% \text{Al} = 81\%$$

$$m_{\text{Cu}} = 20 - 16,2 = 3,8\text{g} \rightarrow \% \text{Cu} = 19\%$$

Khi cho tác dụng với dung dịch HNO_3 thu được 6,72 lít hay 0,3 mol NO thì chỉ có Al tác dụng và sau phản ứng Al vẫn còn dư:



0,3

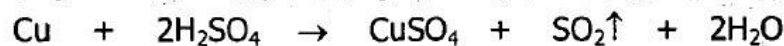
0,3

$$n_{\text{Al dư}} = 0,6 - 0,3 = 0,3 \text{ mol}$$

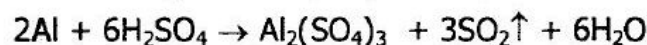
→ Cu chưa tác dụng

$$\rightarrow n_{\text{HNO}_3} = 0,3.4 = 1,2 \text{ mol} \rightarrow b = \frac{1,2}{0,5} = 2,4 \text{ mol/l}$$

b) Khối lượng chất rắn m_2 gồm 3,8g Cu và $(0,6 - 0,3) \text{ mol Al}$



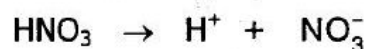
$$\frac{3,8}{64} = 0,0594 \rightarrow 0,0594$$



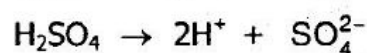
$$0,3 \rightarrow \frac{0,3.3}{2} = 0,45$$

$$\rightarrow V_{\text{SO}_2} = (0,0594 + 0,45).22,4 = 11,41 \text{ lít}$$

24. a) Phương trình điện li của axit:

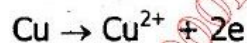


$$0,12 \quad 0,12 \quad 0,12$$



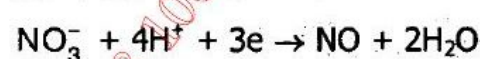
$$0,06 \quad 0,12 \quad 0,06$$

Quá trình oxi hóa:

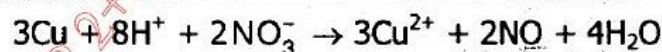


× 3

Quá trình khử:



× 2



$b_{\text{bđ}}$

$$0,1 \quad 0,24 \quad 0,12$$

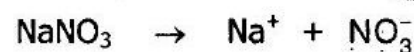
So sánh ba tỉ số: $\frac{0,24}{8} < \frac{0,1}{3} < \frac{0,12}{2} \rightarrow \text{H}^+$ tham gia phản ứng hết

$$\rightarrow n_{\text{Cu, pư}} = \frac{0,24.3}{8} = 0,09 \text{ mol} < 0,1 \text{ mol} \rightarrow \text{kim loại Cu chưa tan hết}$$

$$\text{b) } n_{\text{NO}} = \frac{0,24.2}{8} = 0,06 \text{ mol} \rightarrow V_{\text{NO}} = 0,06.22,4 = 1,344 \text{ lít}$$

$$\text{c) } m_{\text{muối}} = \underbrace{m_{\text{Cu tan}}}_{64.0,09} + \underbrace{m_{\text{NO}_3^- \text{ tạo muối}}}_{62(0,12-0,06)} + \underbrace{m_{\text{SO}_4^{2-} \text{ tạo muối}}}_{96.0,06} = 15,24 \text{ gam}$$

25. a) Phương trình điện li:



$$0,5 \quad 0,5 \quad 0,5$$

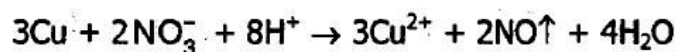


$$1,0 \quad 1,0 \quad 1,0$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$n_{\text{Cu}} = \frac{19,2}{64} = 0,3 \text{ mol}; n_{\text{NO}_3^-} = 0,5 \text{ mol}; n_{\text{H}^+} = 1,0 \text{ mol}$$

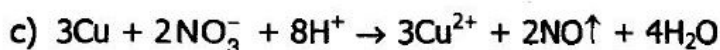
Phương trình phản ứng dạng ion:



$$n_{\text{bđ}}: \quad 0,3 \quad 0,5 \quad 1,0$$

So sánh ba tỉ số ta có: $\frac{0,3}{3} < \frac{1,0}{8} < \frac{0,5}{2} \rightarrow \text{Cu tan hết.}$

$$\text{b) } V_{\text{NO}} = \frac{0,3 \cdot 2}{3} \cdot 22,4 = 4,48 \text{ lít}$$



$$0,3 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,8 \rightarrow 0,3 \rightarrow 0,2 \text{ mol}$$

$$\text{ddA (} V_A = 1000 \text{ ml} = 1 \text{ l)} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_3^- : 0,3 \text{ mol} \rightarrow 0,3\text{M} \\ \text{H}^+ : 0,2 \text{ mol} \rightarrow 0,2\text{M} \\ \text{Cu}^{2+} : 0,3 \text{ mol} \rightarrow 0,3\text{M} \\ \text{Na}^+ : 0,5 \text{ mol} \rightarrow 0,5\text{M} \\ \text{Cl}^- : 1,0 \text{ mol} \rightarrow 1,0\text{M} \end{array} \right.$$

d) Để kết tủa hết Cu^{2+} bằng NaOH



$$0,2 \rightarrow 0,2$$



$$0,3 \rightarrow 0,6$$

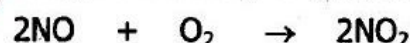
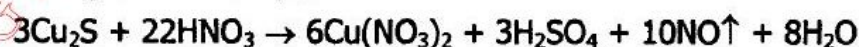
$$\rightarrow n_{\text{OH}} = 0,2 + 0,6 = 0,8 \text{ mol} = n_{\text{NaOH}} \rightarrow V_{\text{ddNaOH}} = \frac{0,8}{0,2} = 4 \text{ lít.}$$

26. a) Dung dịch A_1 gồm: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 và HNO_3 dư

A_2 là khí NO, A_3 là kết tủa BaSO_4 và

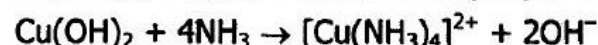
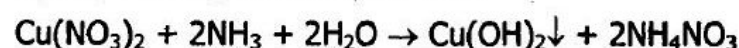
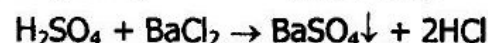
A_4 là dung dịch chứa ion phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

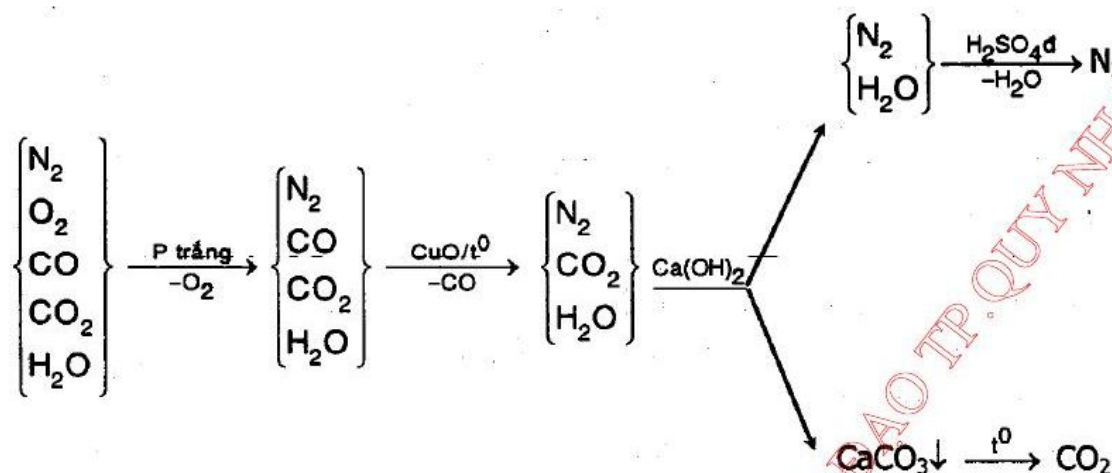
b) Các phương trình hóa học:



(không màu)

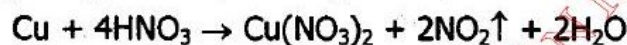
(màu nâu)



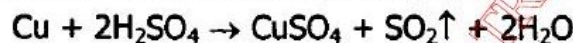
27. Sơ đồ tách:

Bạn đọc viết phương trình hóa học của các phản ứng.

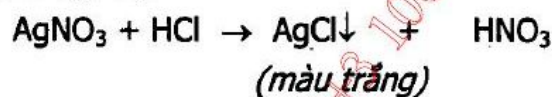
28. Lấy từ mỗi lọ một ít hóa chất cho vào ống nghiệm. Thả vào mỗi ống nghiệm một miếng đồng, nếu có phản ứng thoát khí màu nâu thì đó là dung dịch HNO_3 đặc:



Nếu ống nào thoát khí mùi xốc, tạo dung dịch màu xanh, đó là dung dịch H_2SO_4 đặc:

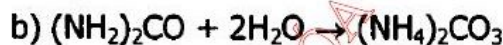


Cho vào 2 dung dịch còn lại một lượng AgNO_3 , ống nào tạo kết tủa trắng là HCl và còn lại là H_3PO_4 :

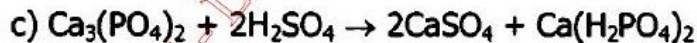


29. Bạn đọc tự làm.

30. a) Muối NH_4NO_3 và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ khi tan trong nước đều cho môi trường axit $\rightarrow$ độ chua của đất tăng lên.



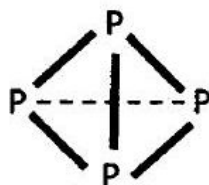
Muối $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gồm NH_4^+ có tính axit yếu và CO_3^{2-} có tính bazơ yếu nên không làm thay đổi đáng kể độ chua của đất.



$\rightarrow$ Phản ứng này làm giảm H_2SO_4 tự do $\rightarrow$ làm giảm độ chua của đất.

Ngược lại $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ là muối có tính axit $\rightarrow$ làm tăng độ chua của đất.

31. Phân tử P_4 (phospho trắng) là một tứ diện trong đó gồm 4 nguyên tử P chiếm 4 đỉnh, liên kết với nhau bằng 6 liên kết đơn P – P.



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Bốn nguyên tử P kết hợp với nhau để tạo thành phân tử P_4 sẽ giải phóng một năng lượng là: $\Delta H = -(6.213) = -1278\text{kJ}$.

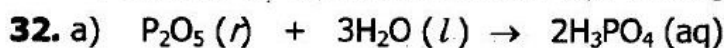
Nếu 4 nguyên tử P kết hợp với nhau để tạo thành 2 phân tử $P \equiv P$ thì sẽ giải phóng một năng lượng là: $\Delta H = -(2.485) = -970\text{kJ}$.

→ Phân tử P_4 bền hơn P_2 nên ở điều kiện thường, photpho trắng tồn tại ở dạng phân tử P_4 .

Xét phân tử N_2 : Tính tương tự như trên, năng lượng được giải phóng khi tạo thành một phân tử N_4 từ 4 nguyên tử N là: $\Delta H = -(6.159) = -954\text{kJ}$.

Năng lượng được giải phóng khi tạo thành 2 phân tử N_2 từ bốn nguyên tử N là: $\Delta H = (2.946) = -1892\text{kJ}$.

→ Phân tử N_2 bền hơn N_4 ở điều kiện thường.



1 mol

2 mol

142g

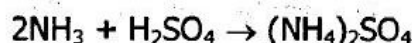
196g

1g

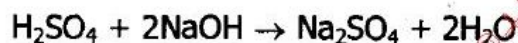
→

1,380g

b) 16,149 triệu tấn H_3PO_4



(2)



(3)

$$n_{NaOH} = \frac{25.0,4}{1000} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$(3) \rightarrow n_{H_2SO_4} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

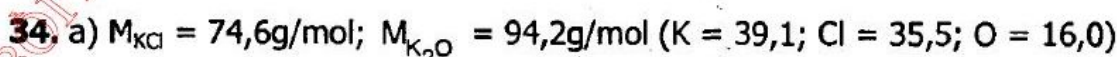
$$n_{H_2SO_4} \text{ bđ} = \frac{40.0,5}{1000} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{H_2SO_4} (2) = 2 \cdot 10^{-2} - \frac{1}{2} \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{NH_3} = 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{(NH_4)_2SO_4} \text{ bđ} = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 132 = 1,98\text{g}$$

$$\rightarrow \text{Độ sạch của muối} = \frac{1,98 \cdot 100}{2,1} = 94,3\%$$



$$100\text{kg KCl tương ứng với } \frac{100}{74,6 \cdot 2} \text{ mol } K_2O \text{ hay } \frac{100 \cdot 94,2}{74,6 \cdot 2} = 63,1\text{g } K_2O$$

$$b) \quad M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 310\text{g/mol}$$

$$M_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = 324\text{g/mol}$$

$$M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 142\text{g/mol}$$

Có 2 nguyên tử P trong $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ trong $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ và trong P_2O_5 do đó:

$$\text{Lượng } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ trong } 100\text{kg } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ là } \frac{142 \cdot 100}{310} = 45,8\text{kg}$$

$$\text{và trong } 100\text{kg } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{ là } \frac{142 \cdot 100}{234} = 60,7\text{kg}.$$

35. a) Xác định % từng khí:

$\bar{M}_{\text{khí}} = 38,32 = 76,6$; Khí có $M < 76,6$ là NO_2 (vì HNO_3 đặc), khí có $M > 76,6$ là N_2O_4 .

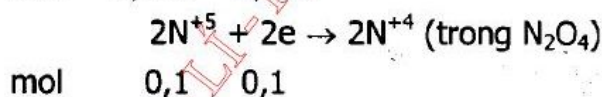
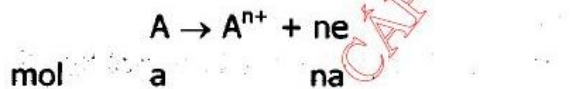
$$\text{Gọi } x, y \text{ là số mol của } \text{NO}_2 \text{ và } \text{N}_2\text{O}_4: \frac{46x + 92y}{x + y} = 76,6 \rightarrow \frac{x}{y} = \frac{15,4}{30,6}$$

Tính số mol NO_2 và N_2O_4 :

$$\begin{cases} 46x + 92y = 5,75 \\ \frac{x}{y} = \frac{15,4}{30,6} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,25 \\ y = 0,05 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \% \text{NO}_2 = 33,33\% \\ \% \text{N}_2\text{O}_4 = 66,67\% \end{cases}$$

b) Xác định đơn chất A.

Gọi số mol A là a mol



→ Số mol e nhận = 0,125

Theo BTE ta có: $na = 0,125 \rightarrow a = 0,125/n$

$$A \cdot a = 0,775 \rightarrow A = 6,2 \cdot n; 1 \leq n < 8.$$

Xét n (nguyên) = 5 là thỏa mãn → $A = 31 \rightarrow A$ là photpho (P)

c) Tính tỷ lệ 2 axit:



$$0,025 \text{ mol} \qquad 0,025$$

- Hai axit sau phản ứng: H_3PO_4 và HNO_3 dư. Tác dụng với NaOH (0,1 mol)

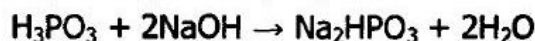
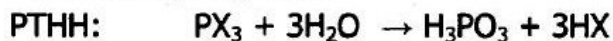
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



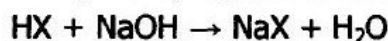
→ Số mol HNO_3 sau pư = $0,1 - 3 \cdot 0,025 = 0,025$ mol.

36. Halogenua của photpho có thể có công thức PX_3 hoặc PX_5 .

* Xét trường hợp PX_3 :



(axit H_3PO_3 là axit hai lần axit)



- Số mol $\text{NaOH} = 2 \cdot 0,045 = 0,09$ mol

- Để trung hòa hoàn toàn sản phẩm thủy phân 1 mol PX_3 cần 5 mol NaOH ;

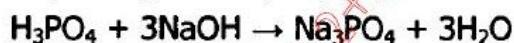
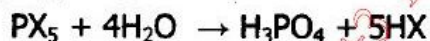
- Số mol $\text{PX}_3 = \frac{1}{5}$ số mol $\text{NaOH} = \frac{0,09}{5} = 0,018$ mol

- Khối lượng mol phân tử $\text{PX}_3 = \frac{2,475}{0,018} = 137,5$

- Khối lượng mol của X = $(137,5 - 31) : 3 = 35,5 \Rightarrow \text{X}$ là Cl

→ Công thức PCl_3

* Xét trường hợp PX_5 :



- Số mol $\text{NaOH} = 2 \cdot 0,045 = 0,09$ mol

- Để trung hòa hoàn toàn sản phẩm thủy phân 1 mol PX_5 cần 8 mol NaOH ;

- Số mol $\text{PX}_5 = \frac{1}{8}$ số mol $\text{NaOH} = 0,09/8 = 0,01125$ mol

- Khối lượng mol phân tử $\text{PX}_5 = \frac{2,475}{0,01125} = 220$

- Khối lượng mol của X = $(220 - 31) : 3 = 63$

⇒ Trường hợp này không ứng với halogen nào.

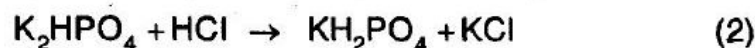
37.

$$n_{\text{K}_3\text{PO}_4} = 0,15 \cdot 2 = 0,3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,05 \cdot 4 = 0,2 \text{ mol}$$



$$0,3 \text{ mol} \quad 0,2 \text{ mol} \quad 0,4 \text{ mol} \quad 0,1 \text{ mol}$$



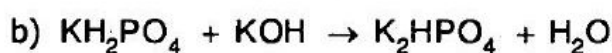
$$0,08 \text{ mol} \quad 0,2 \text{ mol} \quad 0,4 \text{ mol} \quad 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{K_2HPO_4(2)} = 0,4 \cdot \frac{0,1}{0,5} = 0,08 \text{ mol}$$

$$n_{KH_2PO_4} \text{ trong } 100\text{ml dung dịch A} : 0,1 \cdot \frac{0,1}{0,5} = 0,02 \text{ mol}$$

$$V_{HCl} = \frac{0,08}{0,2} = 0,4 \text{ lít}$$

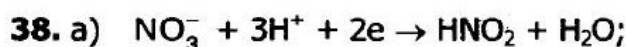
$$C_{MKH_2PO_4} = \frac{0,08 + 0,02}{0,4 + 0,1} = 0,2M$$



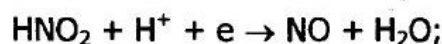
$$0,02 \text{ mol} \quad 0,02 \text{ mol} \quad 0,02 \text{ mol}$$

$$V_{KOH} = \frac{0,02}{0,2} = 0,1 \text{ lít}$$

$$C_{MK_2HPO_4} = \frac{0,08 + 0,02}{0,1 + 0,1} = 0,5 M$$

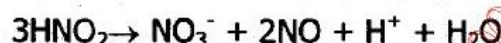


$$E^\circ = 0,94V$$



$$E^\circ = 0,98V$$

Ở pH = 0 thì $E^\circ(HNO_2/NO) > E^\circ(NO_3^-/HNO_2)$ nên HNO_2 bị phân hủy theo phản ứng:



Ở pH = 6 thì:

$$E^\circ(NO_3^-/HNO_2) = 0,94 + 0,059/2(\lg 10^{-6}) = 0,763V$$

$$E^\circ(HNO_2/NO) = 0,98 + 0,059 \lg 10^{-6} = 0,626V$$

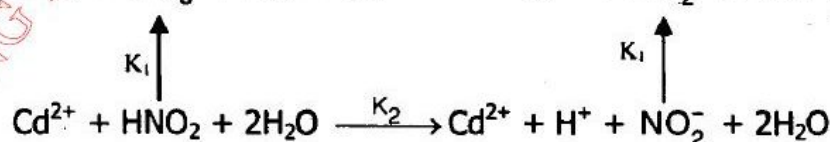
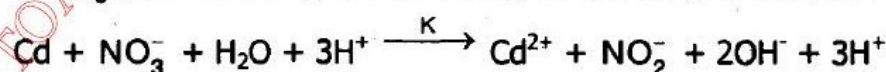
$E^\circ(NO_3^-/HNO_2)$ vẫn lớn hơn $E^\circ(HNO_2/NO)$ nên HNO_2 vẫn không bền



Giả thiết phản ứng là hoàn toàn thì $[Cd^{2+}] = [NO_3^-]_{\text{bđ}} = 10^{-2}M$

Ở pH = 7 thì $[Cd^{2+}] = K_s/[OH^-]^2 = 1,2M$. Nồng độ Cd^{2+} sau phản ứng nhỏ hơn nhiều so với 1,2M nên không có kết tủa $Cd(OH)_2$.

Để tính $[NO_3^-]$ khi cân bằng cần tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên:



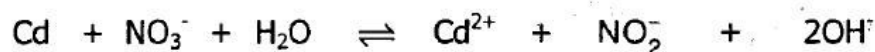
$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

$$\lg K_1 = \frac{2(0,94 + 0,40)}{0,059} = 45,42 \Rightarrow K_1 = 2,65 \cdot 10^{45}$$

$$K = 2,65 \cdot 10^{45} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot (10^{-14})^2 = 1,325 \cdot 10^{14}$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Hằng số K rất lớn nên phản ứng gần như hoàn toàn. Ở pH = 7 ta có:



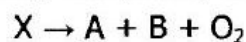
Như vậy ta có: $(10^{-2} - x) = \varepsilon \quad x = 10^{-2} \quad x = 10^{-2} \quad 10^{-7}$

Như vậy ta có:

$$1,325 \cdot 10^{14} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-7})^2}{\varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = [\text{NO}_3^-] = 7,55 \cdot 10^{-33} \text{M}$$

$$\text{c) } \lg K_1 = \frac{2 \left(E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^0 + 0,4 \right)}{0,059} \Rightarrow E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^0 = 0,017 \text{V}$$

39. a) Khí không cháy nhưng duy trì sự cháy có M = 32 là O₂, ta có:



⇒ hỗn hợp (2) ở 150°C chứa B và O₂, V₂ = V(B) + V(O₂); V(O₂) ở 150°C lớn hơn ở 30°C là: 423K/303K = 1,396 lần, vậy trong hỗn hợp (2) có:

$$\frac{V_B + V_{\text{O}_2}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{4,188}{1,396} = 3 \rightarrow \frac{V_B}{V_{\text{O}_2}} = \frac{2}{1}$$

Vì khối lượng mol trong bình của hỗn hợp là 41,4

→ 2/3 M(B) + 1/3 M(O₂) = 41,4 → M(B) = 46 → B là NO₂ → X là nitrat.

Thể tích hỗn hợp (2) ở 450°C lớn hơn ở 150°C là 723K/423K = 1,709 lần.

$$\text{Vậy ở } 450^\circ\text{C: } \frac{V_A + V_{\text{NO}_2} + V_{\text{O}_2}}{V_{\text{NO}_2} + V_{\text{O}_2}} = \frac{2,279}{1,709} = \frac{4}{3}$$

→ V(A): V(NO₂): V(O₂) = 1 : 2 : 1

→ suy ra khối lượng mol trung bình của hỗn hợp (1) là

$$1/4 M(A) + 1/4 M(\text{NO}_2) + 1/4 M(\text{O}_2) = 81,2$$

→ M(A) = 201 → A là Hg và X là Hg(NO₃)₂.

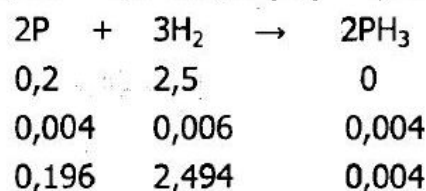
b) Phương trình phản ứng: Hg(NO₃)₂ → Hg + 2NO₂ + O₂.



40. a) B là PX_n; ta có 91,2 = 31 × 100 / (31 + nM_x); M_x = 2,99/n, khi n = 3 thì M_x = 1, X là H, A là H₂, B là PH₃.

b) n(PH₃) = n(HI) = 0,04.0,1 = 0,004 mol.

n⁰(P) = 6,2/31 = 0,2 mol; n⁰(H₂) = 5/2 = 2,5 mol.



$$\%V(B) = 0,004 \cdot 100 / (0,004 + 2,494) = 0,16\%$$

$$c) P = (\sum n) RT/V = 2,498. 8,314. 623 / 0,3 = 43129 \text{ Pa.}$$

$$P(\text{NH}_3) = 0,0016. 43129 = 69 ; P(\text{H}_2) = 43060 \text{ Pa.}$$

$$\text{Vậy } K_p = 69^2 / 43060^2 = 5,96. 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}; \alpha = 0,004.100/2 = 2\%.$$

41. a) Ta có M trung bình hỗn hợp khí = $38,3.2 = 76,6$

→ hỗn hợp chứa NO_2 và N_2O_4 .

$$\Rightarrow 76,6 = [\%(\text{NO}_2).46 + (100 - \% \text{NO}_2)].92/100$$

$$\rightarrow \%(\text{NO}_2) = 33,5\% \text{ và } \%(\text{N}_2\text{O}_4) = 66,5\%$$

b) Ta có $n(\text{X}) = 0,775 / A(\text{X})$; $n(\text{NO}_2) = 5,75/46 = 0,125 \text{ mol}$

$$0,775b / A(\text{X}) = 0,125; A(\text{X}) = 6,2b, \text{ khi } b = 5 \text{ thì } A(\text{X}) = 31$$

Suy ra X là photpho (P).

Chuyên đề 3: NHÓM CABON

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

1. Tính chất chung của các nguyên tố nhóm cacbon (IVA)

	Cacbon (C)	Silic (Si)	Gecmani (Ge)	Thiếc (Sn)	Chì (Pb)
Số hiệu nguyên tử	6	14	32	50	82
Nguyên tử khối	12,01	28,09	72,64	118,69	207,20
Cấu hình e lớp ngoài cùng (ns^2np^2)	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Bán kính nguyên tử (nm)	0,077	0,117	0,122	0,140	0,146
Độ âm điện	2,55	1,90	2,01	1,96	2,33
Năng lượng ion hóa thứ nhất (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Khối lượng riêng (g/cm ³)	2,26	2,33	5,32	7,30 (thiếc trắng)	11,34
Nhiệt độ sôi (°C)	3550 (than chì)	1410	937	232 (thiếc trắng)	328
Nhiệt độ nóng chảy (°C)		2480	2700	2200	1740
Độ cứng	10 (kim cương)	7	6		
Tính dẫn điện	– Kim cương không dẫn điện – Than chì dẫn điện	Bán dẫn	Bán dẫn	Dẫn điện	Dẫn điện tốt
Hàm lượng trong vỏ Trái Đất (%) nguyên tử)	0,14	16,7	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

▪ Silic có vai trò quan trọng trong thế giới vô cơ cũng như hữu cơ. Đa số đất đá, nham thạch tạo thành vỏ trái đất là các khoáng vật silicat, silic là nguyên tố phổ biến thứ hai, sau oxi. Nó chiếm 16,7% về số nguyên tử hoặc 27,6% khối lượng trong vỏ trái đất. Trong tự nhiên, silic tồn tại chủ yếu dưới dạng silicat, aluminosilicat và silic đioxit (thạch anh, cát).

▪ Các nguyên tố phân nhóm gecmani có hàm lượng trung bình trong tự nhiên, trong đó Gecmani có hàm lượng thấp nhất. Gecmani có trong các silicat (ví dụ trong granit), trong các sunfua có trong than mỏ (than đá và than nâu),... nó tồn tại trong rất nhiều khoáng vật nhưng với hàm lượng rất thấp nên gecmani được xem là nguyên tố phân tán.

▪ Khác với gecmani, thiếc và chì không phải là nguyên tố phân tán.
▪ Các khoáng vật chứa thiếc quan trọng nhất là casiterit (SnO_2) và stanin ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$).

▪ Các quặng của chì chủ yếu là galen (PbS), anglezit (PbSO_4), xeruxit (PbCO_3).
▪ Cacbon có ít đồng vị, silic và các nguyên tố phân nhóm Gecmani có nhiều đồng vị bền trong tự nhiên. Cacbon có hai đồng vị bền là ^{12}C (98,89%) và ^{13}C (1,11%). Ngoài ra nó còn có đồng vị phóng xạ ^{14}C với hàm lượng rất nhỏ. Silic có ba đồng vị bền: ^{28}Si (92%), ^{29}Si (5%) và ^{30}Si (3%). Các nguyên tố phân nhóm Gecmani có nhiều đồng vị bền hơn: Ge có sáu, Sn có mười và Pb có 4 đồng vị bền.

2. Đơn chất cacbon

2.1. Trạng thái tự nhiên – Tính chất vật lí

• Trong thiên nhiên, cacbon chỉ chiếm 0,14% tổng số nguyên tử nhưng có vai trò đặc biệt quan trọng vì hợp chất cacbon là cơ sở của mọi sinh vật. Thường gặp cacbon ở dạng tự do như kim cương (rất hiếm), than chì, than đá (rất nhiều) và nhiều hơn cả là các hợp chất hữu cơ, khí cacbonic và muối cacbonat... Cacbon là một trong số các nguyên tố phổ biến nhất (đứng thứ 11). Địa hóa học của cacbon rất phức tạp. Các hợp chất của nó có trong thành phần khí quyển (trong khí quyển của trái đất có 0,03% CO_2), trong đá (đá vôi, canxit, đá hoa, đolômit, natricacbonat dưới dạng trầm tích dưới đáy một số hồ), trong các sinh vật (trong thành phần của protein, các axit nucleic, hydrat cacbon và các chất khác cần thiết cho sự sống của động vật và thực vật), than đá, dầu hỏa, khí thiên nhiên, trong các khoáng vật (cacbua của sắt, niken và các kim loại khác tạo thành lõi trái đất). Các hợp chất hữu cơ (protein, mỡ, hydrat cacbon, ...) và vô cơ (CO_2 trong quá trình quang hợp) là cơ sở của sự sống trên trái đất.

• Cacbon tồn tại dưới hai dạng thù hình phổ biến là *kim cương* và *than chì*. Hai dạng này có những tính chất vật lí trái ngược nhau do cấu trúc tinh thể gây ra:

Kim cương

- Chất rắn hoàn toàn trong suốt, không màu, khúc xạ ánh sáng rất đẹp nên được dùng làm đồ trang sức.
- Khối lượng riêng $d = 3,5\text{g/cm}^3$
- Cứng nhất trong tất cả các chất rắn tự nhiên.
- Không dẫn điện
- Dẫn nhiệt kém

Than chì

- Chất rắn màu xám đậm, không trong qua được, phản xạ ánh sáng trên bề mặt giống kim loại.
- Khối lượng riêng $d = 2,2\text{g/cm}^3$
- Mềm
- Dẫn điện tốt (dùng làm điện cực)
- Dẫn nhiệt tốt

Tính chất vật lí giống nhau: Kim cương và than chì đều chịu nóng, ngay ở nhiệt độ cao (1300°C) cũng không bay hơi.

• **Fuleren** được phát hiện vào năm 1985 cũng là một dạng thù hình của cacbon gồm các phân tử C_{60} , C_{70} , ... Phân tử C_{60} có cấu trúc hình cầu rỗng (giống như quả bóng) gồm 32 mặt (20 hình sáu cạnh và 12 hình năm cạnh) với 60 đỉnh là 60 nguyên tử C, khoảng cách giữa các nguyên tử đều như nhau, có tính đối xứng cao nhất so với các phân tử đã biết. Đường kính của hình cầu lớn hơn 1nm, đủ để đặt bên trong nó một phân tử nhỏ hay bất kì nguyên tử nào khác. Fuleren được điều chế bằng cách làm bay hơi graphit trong chân không dưới tác dụng của tia laser hay trong khí quyển heli bằng hồ quang điện. Người ta dự đoán fuleren cùng các dẫn xuất của nó ($C_{60}M$ với M là kim loại đặt bên trong; $C_{59}X$, $C_{58}X_2$, ... với X là N, P, ...) có những ứng dụng quan trọng trên nhiều lĩnh vực khoa học kĩ thuật, y học, trong các ngành hóa học, thiên văn, siêu dẫn, vật liệu hóa lí, ... Và một số ngành khoa học mới, hóa học fuleren đã và đang được hình thành và phát triển. Công trình tìm ra fuleren được tặng giải thưởng Nobel năm 1996.

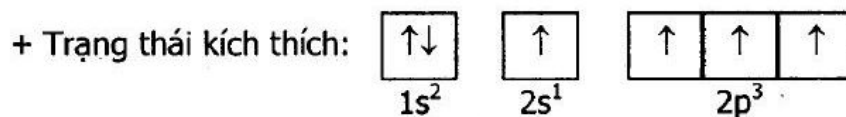
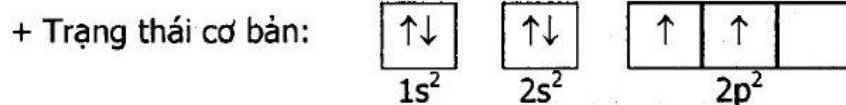
• Cacbon trong thiên nhiên gồm chủ yếu một hỗn hợp của hai đồng vị bền: ^{12}C (98,89%) và ^{13}C (1,11%). Ngoài ra cacbon còn có những vết của đồng vị phóng xạ ^{14}C . Đồng vị ^{14}C có trong khí quyển ở dạng khí CO_2 với nồng độ không đổi do hai quá trình dưới đây xảy ra với tốc độ bằng nhau trong tự nhiên: V



Lượng $^{14}CO_2$ này thâm nhập vào thực vật thông qua quá trình quang hợp và từ thực vật chuyển sang động vật. Nhờ có chu kì bán hủy khá lớn (5570 năm) nên ^{14}C ở dạng khí CO_2 của khí quyển được phát hiện trong mọi chất có chứa cacbon nằm cân bằng với khí CO_2 của khí quyển. Như vậy tất cả các sinh vật đều có một tỉ lệ không đổi ^{14}C trong cơ thể. Khi động vật và thực vật chết đi sự thay đổi ^{14}C bị ngừng lại nhưng sự phân rã vẫn tiếp tục. Biết rằng phản ứng phân hủy ^{14}C là phản ứng một chiều bậc một. Do đó chỉ cần so sánh hàm lượng ^{14}C trong mẫu vật và trong mẫu chuẩn tương tự thời hiện đại là có thể xác định được thời điểm của sinh vật đã chết. Đây là nguyên tắc của phương pháp xác định niên đại cổ vật với sai số cho phép 5%.

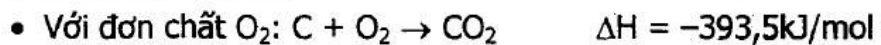
2.2. Tính chất hóa học của cacbon

• Cấu hình electron của cacbon: $1s^2 2s^2 2p^2$



• Cacbon có 4e ở lớp ngoài cùng, độ âm điện bằng 2,55 nên có hai khả năng: *nhường electron* (thể hiện tính khử) và *nhận electron* (thể hiện tính oxi hóa). Ở nhiệt độ thường C kém hoạt động, khi đun nóng trở nên hoạt động hơn.

a) Tính khử của cacbon

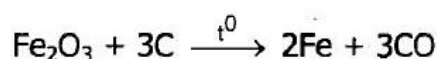
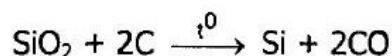
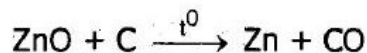


→ hỗn hợp khí than gồm CO, CO₂

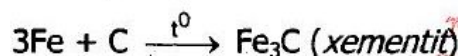
Cacbon không tác dụng trực tiếp với clo, brom và iot.

• Với hợp chất

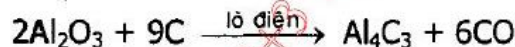
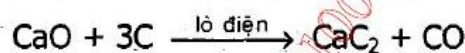
– Tác dụng với oxit:



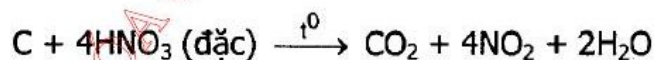
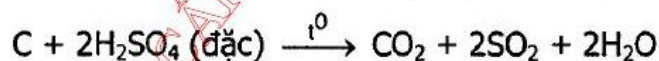
Nếu dư cacbon thu được hợp chất cacbua:



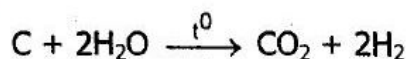
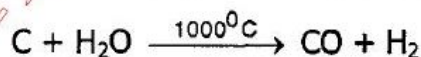
Với CaO, Al₂O₃ thì C chỉ khử ở nhiệt độ cao (lò điện)



– Tác dụng với các hợp chất oxi hóa mạnh (C bị oxi hóa về CO₂)

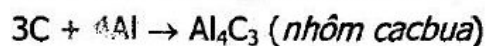
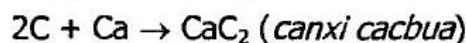
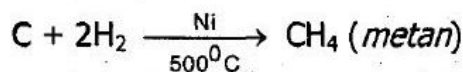


– Ở nhiệt độ cao, C tác dụng với hơi H₂O, xảy ra đồng thời hai phản ứng:



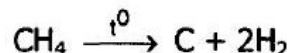
→ hỗn hợp gồm CO, CO₂, H₂ (khí than ướt)

b) Tính oxi hóa của cacbon



2.3. Điều chế

- *Kim cương nhân tạo* được điều chế từ than chì khi đun nóng lâu than chì ở 2000 – 3000°C dưới áp suất 50.000 – 100.000 atm.
- *Than cốc* được điều chế bằng cách nung nóng than đá ở khoảng 1000 – 1200°C trong lò điện khi không có không khí.
- *Than chì nhân tạo* được điều chế từ than cốc: cho hỗn hợp than cốc, nhựa và cát vào điện hồ quang sau 24 – 36 giờ than cốc biến thành than chì.
- *Than gỗ* được tạo nên khi đốt cháy gỗ trong điều kiện thiếu oxi.
- *Than muội* được tạo nên khi nhiệt phân khí metan:



Chú ý: Than vừa mới điều chế, chưa hấp phụ các chất, có khả năng hấp phụ rất cao được gọi là *than hoạt tính*.

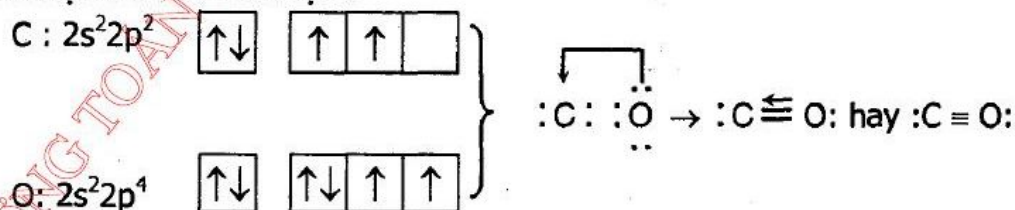
2.4. Ứng dụng

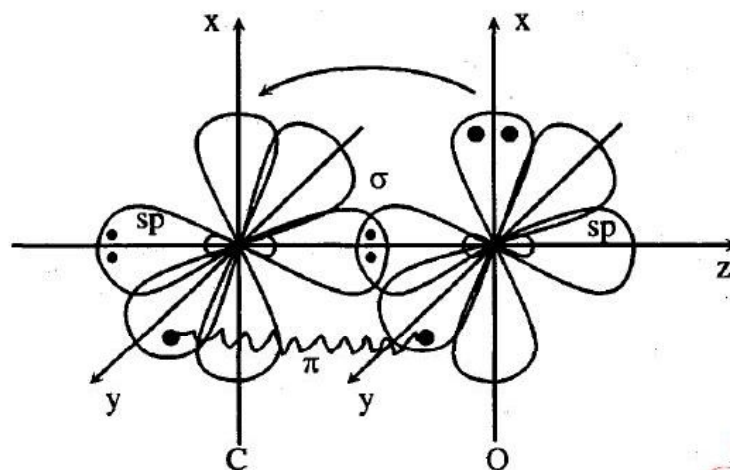
- *Kim cương* (hạt xoàn) làm đồ trang sức
- *Kim cương* (lẫn tạp chất) được dùng làm mũi khoan, dao cắt thủy tinh, bột mài đặc biệt.
- *Than chì* được dùng làm điện cực, làm nồi và chén để nấu chảy các hợp kim chịu nhiệt, chế tạo chất bôi trơn, làm bút chì đen.
- *Than cốc* được dùng làm chất khử trong ngành luyện kim (luyện gang dùng trong lò cao).
- *Than gỗ* được dùng để chế thuốc nổ đen, thuốc súng, thuốc pháo, chất hấp phụ (than hoạt tính).
- *Than hoạt tính* được dùng nhiều trong mặt nạ phòng độc, trong công nghiệp hóa chất, thiết bị lọc nước và trong y học.
- *Than muội* được dùng làm chất độn khi lưu hóa cao su, để sản xuất mực in, xi đánh giày,...

3. Hợp chất của cacbon

3.1. Cacbon monooxit CO

a) Cấu tạo và tính chất vật lí





• CO là khí không màu, không mùi, hóa lỏng ở $-191,5^{\circ}\text{C}$ và hóa rắn ở $-205,2^{\circ}\text{C}$ tan ít trong nước vì phân tử CO phân cực yếu ($\mu_{\text{CO}} = 0,118\text{D}$), rất bền với nhiệt.

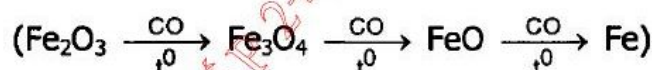
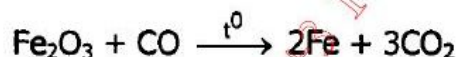
• CO là khí độc vì nó kết hợp với hemoglobin trong máu tạo phức chất bền cacboxi hemoglobin làm cho hemoglobin mất khả năng vận chuyển oxi đến các tế bào.

b) Tính chất hóa học

• CO cháy được trong không khí tạo thành CO_2 cho ngọn lửa màu lam nhạt và tỏa nhiều nhiệt $\rightarrow$ CO được dùng làm nhiên liệu khí:



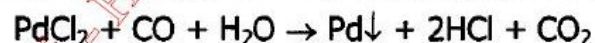
• CO có khả năng khử được các oxit kim loại đứng sau Zn trong dãy điện hóa:



• Định lượng CO bằng phản ứng với I_2O_5

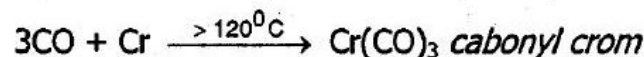
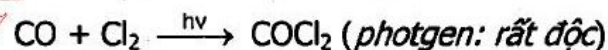


• Nhận biết khí CO bằng phản ứng với dung dịch PdCl_2



(màu vàng)

• CO tham gia nhiều phản ứng kết hợp



(hemoglobin)

• CO là oxit không tạo muối (không tác dụng với axit và bazơ ở nhiệt độ thường), ở 200°C và 15atm có phản ứng:



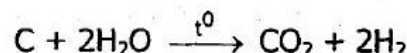
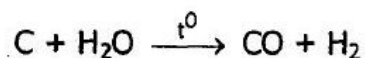
c) Điều chế:

Người ta không điều chế CO nguyên chất vì phức tạp, tốn kém mà không cần thiết. Trong công nghiệp, chủ yếu điều chế CO dưới dạng hỗn hợp khí có tỉ lệ CO cao để đốt lò hay chạy động cơ.

• Điều chế *khí than*: cho không khí đi qua một lớp than dày nóng đỏ.



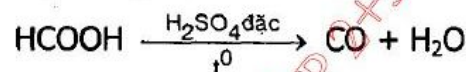
• Điều chế *khí than ướt*: cho hơi nước đi qua than nóng đỏ.



• Điều chế *khí lò gas*: đốt cháy không hoàn toàn than antraxit (than già chứa trên 90% cacbon) → 25%CO, 70%N₂, 4%CO₂, 1% khí khác.

• Điều chế *khí hỗn tạp*: cho không khí và hơi nước đi qua than đốt nóng → 3%CO, 50%N₂, 15%H₂ và 5%CO₂.

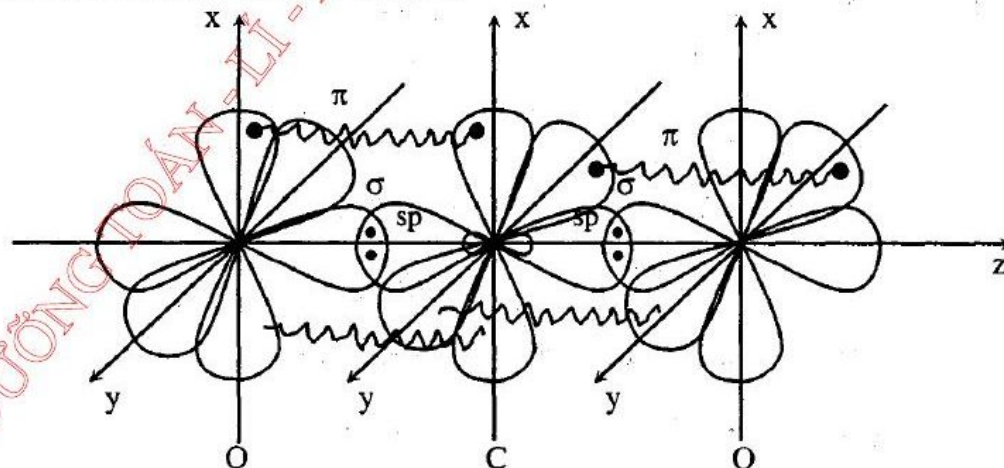
Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế khí CO từ axit fomic:



3.2. Cacbon đioxit CO₂

a) Cấu tạo và tính chất vật lí

• Nguyên tử C trong CO₂ ở trạng thái lai hóa sp, tạo 2 liên kết σ_{C-O} và 2 liên kết π_{C-O} theo sơ đồ sau:

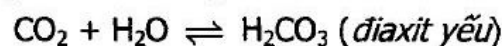


• Công thức cấu tạo: $\text{O} \begin{matrix} \sigma \\ \pi \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \sigma \\ \pi \end{matrix} \text{O}$

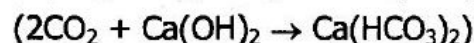
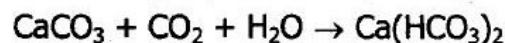
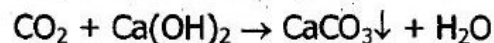
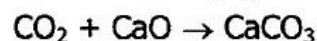
- CO₂ có cấu trúc thẳng, không phân cực ($\mu = 0$)
- CO₂ là khí không màu, vị chua (tạo gas cho nước giải khát), dễ hóa lỏng, dễ hóa rắn (khi làm lạnh ở -76°C khí CO₂ hóa thành khối rắn gọi là nước đá khô), tan vừa trong nước, không duy trì sự cháy (dùng chữa cháy). Khí CO₂ là sản phẩm hô hấp của động vật, không duy trì sự sống cho động vật nhưng có vai trò quan trọng cho sự sống của thực vật (quá trình quang hợp của cây xanh).

b) Tính chất hóa học

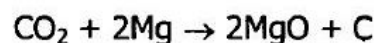
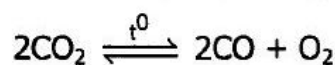
- Khí CO₂ tan vừa trong nước thành axit cacbonic



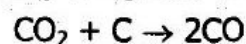
- CO₂ là oxit axit tác dụng với oxit bazơ và bazơ



- CO₂ khá bền, ở nhiệt độ cao bị phân hủy một phần và tác dụng với chất khử mạnh:

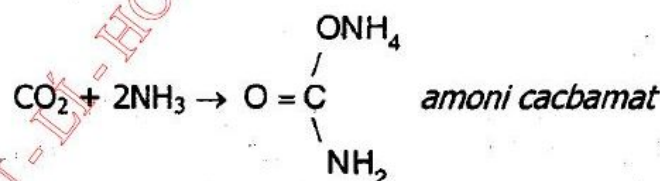


(Không dùng CO₂ để dập tắt lửa do cháy Mg, K, Al, Zn)

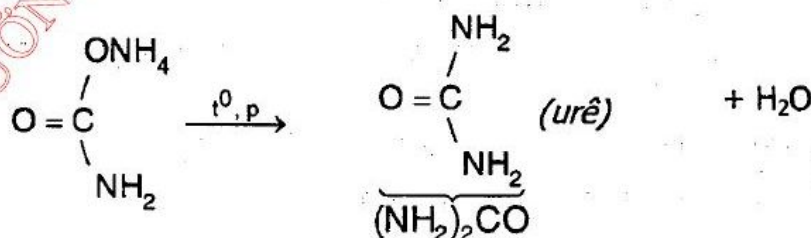


- Ở điều kiện thường khí CO₂ không thể hiện tính oxi hóa vì phân tử khá bền, mặc dầu nguyên tử C có số oxi hóa cao nhất +4.

- Ở điều kiện thường khí CO₂ không thể kết hợp với khí NH₃ không tạo thành amoni cacbamat:



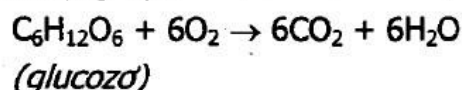
Muối này không bền, khi đun nóng trong khí quyển phân hủy thành CO₂ và NH₃. Khi đun nóng đến 180°C dưới áp suất 200atm, amoni cacbamat sẽ mất nước tạo thành urê (phương pháp hiện đại điều chế urê).



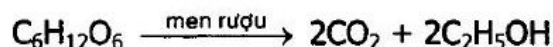
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

c) Điều chế:

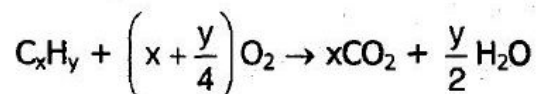
- Khí CO_2 chiếm 0,03% thể tích của không khí, là sản phẩm của quá trình hô hấp của người và động vật:



- Lên men rượu bia:



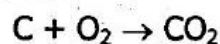
- Đốt cháy nhiên liệu:



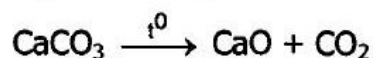
- Trong phòng thí nghiệm, CO_2 được điều chế theo phản ứng:



- Trong công nghiệp, CO_2 được sản xuất bằng cách đốt cháy hoàn toàn than cốc trong không khí:



hoặc bằng cách nung đá vôi ở 1000°C



3.3. Axit cacbonic (H_2CO_3) và muối cacbonat (CO_3^{2-}), hidrocacbonat (HCO_3^-)

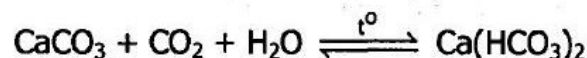
a) H_2CO_3 là một điaxit yếu, chỉ tồn tại trong dung dịch và dễ bị phân hủy thành CO_2 và H_2O . Dung dịch H_2CO_3 phân li theo 2 nấc với các hằng số phân li axit ở 25°C như sau:



b) Muối CO_3^{2-} và HCO_3^-

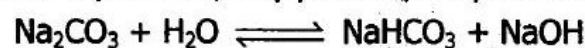
- Tính tan: Các muối cacbonat của kim loại kiềm (trừ Li_2CO_3), amoni và các muối hidrocacbonat dễ tan trong nước (NaHCO_3 hơi ít tan). Các muối cacbonat của những kim loại khác không tan hoặc ít tan trong nước.

- Cacbonat của kim loại kiềm thổ không tan trong nước nhưng tan được trong nước có chứa CO_2 :

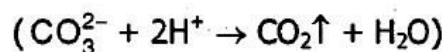
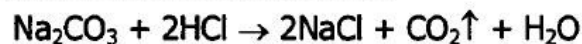


Phản ứng thuận nghịch này giải thích sự tạo thành thạch nhũ trong các hang động của núi đá vôi.

- Cacbonat của kim loại kiềm bị thủy phân mạnh tạo môi trường kiềm:



Do đó Na_2CO_3 được xem như một bazơ:



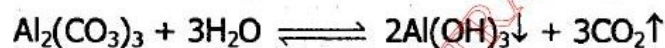
• Muối NaHCO_3 tan vừa phải trong nước (1 lít nước ở 0°C hòa tan 70g, ở 20°C hòa tan 100g và 40°C hòa tan được 130g). Nó phân hủy ở nhiệt độ 270°C theo phản ứng:



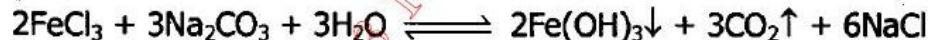
Ngay trong dung dịch, ở nhiệt độ thường nó cũng phân hủy chậm giải phóng khí CO_2 . Khi đun nóng nó phân hủy mãnh liệt hơn. Khi tan trong nước, NaHCO_3 bị thủy phân cho môi trường kiềm rất yếu có thể *phát hiện bằng quỳ hoặc metyl da cam*, nhưng *không thể phát hiện được bằng phenolphthalein*.



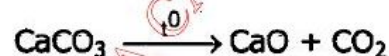
• Muối cacbonat kim loại hóa trị III không tồn tại trong dung dịch:



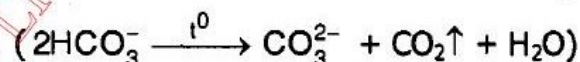
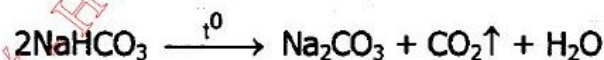
Do đó:



• Nhiệt phân: Cacbonat của kim loại kiềm rất bền với nhiệt, chúng có thể nóng chảy mà không bị nhiệt phân hủy. Các muối cacbonat khác bị phân hủy khi đun nóng.



Muối hidrocacbonat nhiệt phân tạo muối trung hòa:

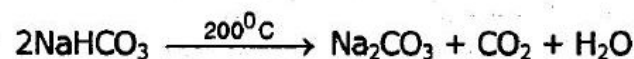
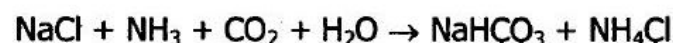


c) Một số muối cacbonat quan trọng

• CaCO_3 tồn tại trong tự nhiên dưới dạng khoáng vật canxit (CaCO_3), dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). Đá vôi, đá phấn, đá cẩm thạch đều là các dạng khác nhau của canxit.

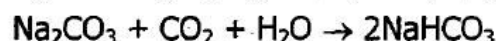
• Na_2CO_3 khan được gọi là xô đa khan là một hóa chất quan trọng trong công nghiệp thủy tinh, đồ gốm, bột giặt, phẩm nhuộm... khi kết tinh từ dung dịch, nó tách ra dưới dạng tinh thể $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Trong công nghiệp, xô đa được điều chế bằng phương pháp solvay (phương pháp amoniac).



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

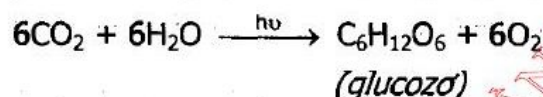
• NaHCO_3 ở dạng tinh thể màu trắng, có ứng dụng trong y học (thuốc muối nabica chữa bệnh đau dạ dày) và công nghiệp thực phẩm, được điều chế từ phản ứng:



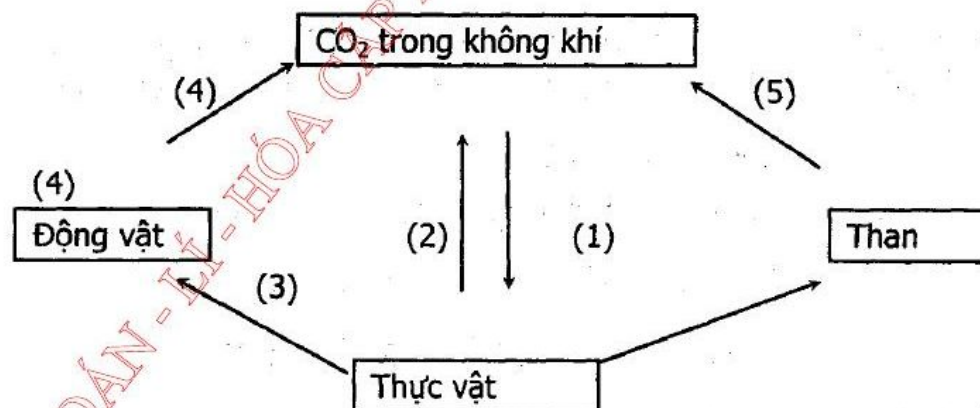
3.4. Chu trình cacbon trong thiên nhiên – Hiệu ứng nhà kính

a) Chu trình cacbon trong thiên nhiên

• Hàm lượng khí CO_2 trong khí quyển Trái Đất là khoảng 0,03% về thể tích. Đây là nguồn dự trữ rất lớn của cacbon để thực vật tổng hợp nên những chất hữu cơ nuôi sống chúng rồi những chất đó chuyển vào động vật do quá trình động vật ăn thực vật. Khí CO_2 được sinh ra trong quá trình hô hấp của sinh vật (trong hơi thở của người có khoảng 4% thể tích CO_2), quá trình phân hủy của các xác sinh vật và quá trình đốt cháy nhiên liệu. Cây xanh hấp thụ liên tục khí CO_2 của khí quyển và giải phóng ra oxy trong quá trình quang hợp:



• Khí CO_2 trong khí quyển cân bằng với một lượng khổng lồ khí CO_2 tan trong nước đại dương và sông ngòi. Một lượng nhỏ CO_2 tan trong đó được động vật biển chuyển hóa thành CaCO_3 là thành phần chính của vỏ động vật (sò, ốc, hến) và cuối cùng chuyển thành đá vôi (ví dụ san hô). Khi đá vôi chịu tác dụng của nước mưa, một lượng nhỏ CO_2 có thể được giải phóng. Đó là chu trình cacbon trong thiên nhiên.



- (1) Quá trình quang hợp.
- (2) Quá trình phân hủy thực vật (thối rữa hoặc đốt cháy).
- (3) Quá trình động vật ăn thực vật.
- (4) Quá trình hô hấp và phân hủy thực vật.
- (5) Quá trình đốt cháy.
- (6) Quá trình thực vật phân hủy dưới đất.

b) Hiệu ứng nhà kính

• Mặc dù không phải là chất gây ô nhiễm môi trường, nhưng khí CO_2 có liên quan rất mật thiết với môi trường. Nhiệt độ trong nhà kính bao giờ cũng cao hơn

nhệt độ bên ngoài vì ánh sáng mặt trời khi chiếu vào nhà kính thì những bước sóng dài của bức xạ nhiệt (tia hồng ngoại) bị giữ lại ở trong đó làm cho nhà kính nóng lên (ở xứ lạnh người ta thường trồng hoa trong nhà kính). Khí CO_2 trong khí quyển cũng gây ra hiệu ứng tương tự, nó hấp thụ bức xạ nhiệt do mặt đất phát ra và bị giữ lại làm cho nhiệt độ trên bề mặt Quả Đất tăng lên. Như vậy nồng độ khí CO_2 tăng lên sẽ làm tăng nhiệt độ của không khí và do tiếp xúc làm tăng nhiệt độ bề mặt của Quả Đất. Người ta gọi đó là hiệu ứng nhà kính.

- Hậu quả của hiệu ứng nhà kính là làm thay đổi khí hậu toàn cầu, gây bão tố, lũ lụt... có ảnh hưởng xấu đến đời sống và sản xuất của toàn nhân loại.

4. Đơn chất silic

4.1. Trạng thái tự nhiên – Tính chất vật lí

- Silic là nguyên tố phổ biến thứ hai trên Trái Đất (sau oxy) thường gặp ở trạng thái hợp chất như cát (SiO_2), các silicat tự nhiên (đá, đất sét).

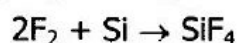
- Tương tự như cacbon, Si có ba trạng thái lai hóa (sp , sp^2 , sp^3) nhưng trạng thái lai hóa sp^3 là đặc trưng. Silic có các số oxi hóa -4 và $+4$.

- Silic có 2 dạng thù hình: *silic vô định hình* (chất bột màu nâu, không tan trong nước nhưng tan trong kim loại nóng chảy) và *silic tinh thể* (có cấu tạo giống kim cương với kiểu lai hóa bền sp^3 , màu xám, ánh kim và có tính bán dẫn).

4.2. Tính chất hóa học

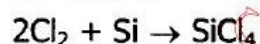
a) *Tính khử*: Si khá trơ ở điều kiện thường, thể hiện tính khử mạnh ở nhiệt độ cao.

- Ở nhiệt độ thường



(*silic tetraflorua, chất khí*)

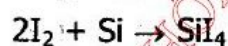
- Ở $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$



(*silic tetracolorua, chất lỏng*)

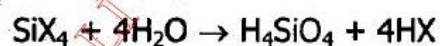


(*silic tetrabromua, chất lỏng*)

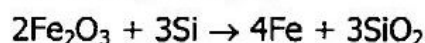
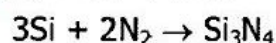
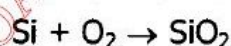
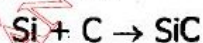


(*silic tetraiodua, chất rắn*)

Khác với hợp chất cacbon halogenua:

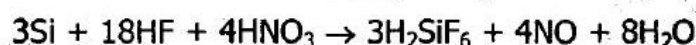
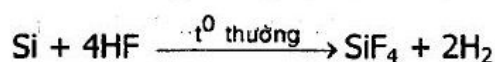


- Ở nhiệt độ cao



b) *Tác dụng với dung dịch axit và dung dịch bazơ*

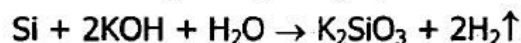
- Silic chỉ tan trong dung dịch HF hoặc hỗn hợp HF + HNO_3



Các axit khác không hòa tan silic.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Silic tan dễ dàng trong dung dịch kiềm:



c) Tính oxi hóa

Si chỉ thể hiện tính oxi hóa khi tác dụng với một số kim loại hoạt động như Zn, Mg, ... tạo hợp chất silixua kim loại. Ví dụ:

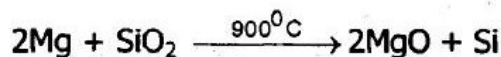


4.3. Điều chế

Nguyên tắc chung điều chế Si là dùng chất khử mạnh (Mg, Al, than cốc...) khử SiO_2 .

a) Trong phòng thí nghiệm

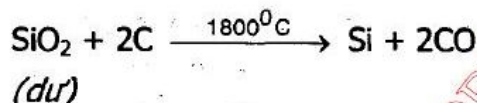
Nung bột Mg và cát mịn ở 900°C



Xử lí hỗn hợp phản ứng bằng axit HCl để tách Si khỏi MgO.

b) Trong công nghiệp

Dùng than cốc khử SiO_2 (cát) ở 1800°C



- Cần cho cát dư để tránh tạo thành silic cacbua
- Trong thực tế, thường điều chế những hợp kim sắt – silic (Fe–Si) gọi là ferro-silic bằng cách nấu trong lò điện một hỗn hợp than, cát và quặng sắt oxit:



- Silic siêu tinh khiết (dùng trong kĩ thuật bán dẫn) được điều chế theo sơ đồ sau:

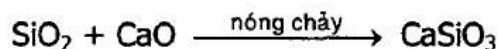
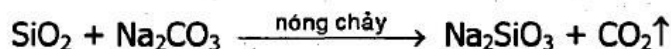
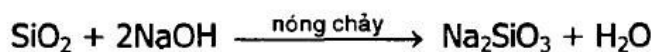


5. Hợp chất của silic

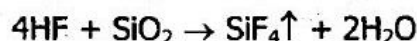
5.1. Silic đioxit SiO_2

- SiO_2 là chất ở dạng tinh thể nguyên tử, không tan trong nước, $t_{\text{nc}}^0 = 1713^\circ\text{C}$ và $t_s^0 = 2590^\circ\text{C}$. Trong thiên nhiên, SiO_2 tinh thể chủ yếu ở dạng khoáng vật *thạch anh*. Thạch anh ở dạng tinh thể lớn, không màu, trong suốt. Cát là SiO_2 có chứa nhiều tạp chất.

- SiO_2 là oxit axit, tan chậm trong dung dịch kiềm đặc nóng, tan dễ trong kiềm nóng chảy hoặc cacbonat kim loại kiềm nóng chảy, tạo thành silicat:



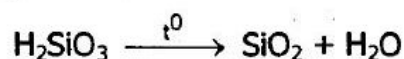
- SiO_2 tan được trong F_2 và axit flohidric HF



Dựa vào phản ứng này người ta dùng dung dịch HF để khắc chữ và hình trên thủy tinh.

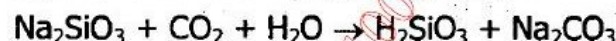
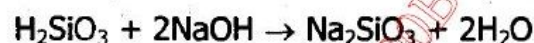
5.2. Axit silixic H_2SiO_3

- Axit silixic (H_2SiO_3) là chất ở dạng kết tủa keo, không tan trong nước, khi đun nóng dễ mất nước:



Khi sấy khô, axit silixic mất một phần nước, tạo thành vật liệu xốp gọi là silicagen (dùng để hút ẩm và hấp phụ nhiều chất)

- H_2SiO_3 là axit rất yếu, yếu hơn cả axit cacbonic, chỉ tác dụng với dung dịch kiềm mạnh.



- SiO_2 không tan trong nước, nên H_2SiO_3 được điều chế bằng cách gián tiếp:



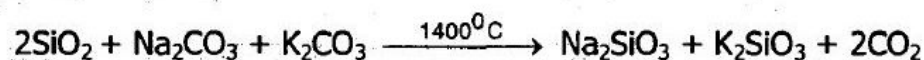
Chú ý: Thực ra trong dung dịch, sự tồn tại các ion SiO_4^{4-} phổ biến hơn ion đơn giản SiO_3^{2-} do đó axit silixic có cấu tạo phân tử đúng hơn phải là H_4SiO_4 (axit orthosilixic) song thường dùng công thức H_2SiO_3 (axit metasilixic) do thói quen hiểu theo công thức H_2CO_3 (axit cacbonic).

5.3. Muối silicat SiO_3^{2-}

- Các silicat kiềm là những silicat duy nhất tan được trong nước, cho môi trường kiềm:



- Dung dịch đậm đặc của Na_2SiO_3 và K_2SiO_3 gọi là *thủy tinh lỏng*. Vải hoặc gỗ tẩm thủy tinh lỏng sẽ khó bị cháy. Thủy tinh lỏng còn được dùng để chế tạo keo dán thủy tinh và sứ. Công nghệ điều chế thủy tinh lỏng bằng cách nấu chảy cát trắng với Na_2CO_3 và K_2CO_3 :

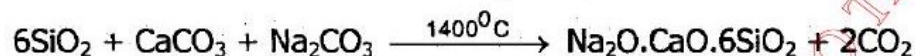


5.4. Công nghiệp silicat

Công nghiệp silicat bao gồm các ngành sản xuất thủy tinh, gốm, xi măng từ những hợp chất tự nhiên của silic và các hóa chất khác.

a) Thủy tinh

• Thủy tinh thường là hỗn hợp của Na_2SiO_3 và CaSiO_3 có thành phần gần đúng viết dưới dạng các oxit là $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ được sản xuất bằng cách nấu nóng chảy hỗn hợp gồm chủ yếu cát (SiO_2), đá vôi (CaCO_3) và xô đa (Na_2CO_3) ở 1400°C .



• Thủy tinh không có cấu trúc tinh thể mà là chất vô định hình nên không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Khi đun nóng nó mềm dần rồi mới chảy, do đó có thể tạo ra những đồ vật và dụng cụ có hình dạng như ý muốn.

• Thủy tinh thường có nhiệt độ hóa mềm và nhiệt độ nóng chảy thấp, dẫn nở nhiều khi thay đổi nhiệt độ nên dễ bị nứt, vỡ. Do đó để tạo ra những thủy tinh có tính chất mong muốn, người ta thay đổi một số thành phần của thủy tinh.

– Khi nấu thủy tinh, nếu thay Na_2CO_3 bằng K_2CO_3 thì được *thủy tinh kali*, có nhiệt độ hóa mềm và nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Thủy tinh kali được dùng làm các dụng cụ thí nghiệm.

– Thủy tinh chứa nhiều oxit chì dễ nóng chảy và trong suốt, được gọi là *thủy tinh pha lê*, được dùng làm lăng kính, thấu kính...

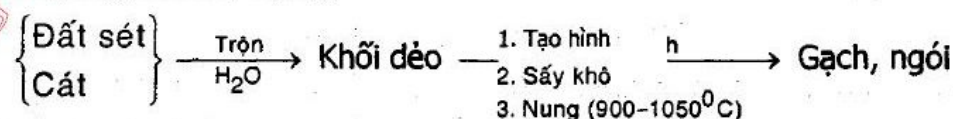
– Khi nấu chảy silic đioxit tinh khiết được *thủy tinh thạch anh*. Loại thủy tinh này có nhiệt độ hóa mềm cao, có hệ số nở nhiệt rất nhỏ, nên không bị nứt khi làm lạnh đột ngột.

– Khi cho thêm oxit của một số kim loại thủy tinh sẽ có màu khác nhau, do đó tạo nên các silicat có màu. Thí dụ, Cr_2O_3 cho thủy tinh màu lục, CoO cho thủy tinh màu xanh nước biển,...

b) Đồ gốm

Công nghệ đồ gốm dựa vào khả năng đặc biệt của đất sét và cao lanh (đất sét nguyên chất) là trộn với nước theo một tỉ lệ thích hợp thì được một khối dẻo có thể nặn, đổ khuôn để tạo ra mọi hình dáng và khi nung chín thì biến thành một chất rắn cứng mà vẫn giữ nguyên hình dạng.

• *Gạch và ngói* (gốm xây dựng)

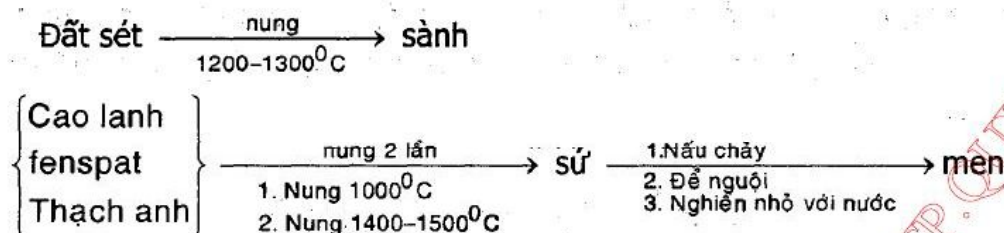


Sau khi nung, gạch và ngói thường có màu đỏ là màu của oxit sắt (Fe_2O_3) trong đất sét.

• *Gạch chịu lửa* thường được dùng để lót lò cao, lò luyện thép, lò nấu thủy tinh... có hai loại gạch chịu lửa chính là *gạch đinat* và *gạch samôt*. Phối liệu để chế tạo gạch đinat gồm 93–96% SiO_2 , 4–7% CaO và đất sét, nhiệt độ nung khoảng $1300 - 1400^\circ\text{C}$. Gạch đinat chịu được nhiệt độ khoảng $1690 - 1720^\circ\text{C}$.

Phối liệu chế tạo gạch samôt gồm bột samôt trộn với đất sét và nước. Sau khi đóng khuôn và sấy khô, vật liệu được nung ở $1300 - 1400^{\circ}\text{C}$. Bột samôt là đất sét được nung nóng ở nhiệt độ rất cao rồi nghiền nhỏ.

- **Sành, sứ, men** (gồm dân dụng và gốm kĩ thuật)



– Sành là một vật liệu cứng, gõ kêu, có màu nâu hoặc xám. Để có độ bóng và lớp bảo vệ không thấm nước, người ta tạo một lớp men mỏng ở mặt ngoài của đồ sành.

– Sứ là vật liệu cứng, xốp, có màu trắng, gõ kêu. Sứ có nhiều loại: Sứ dân dụng (bát sứ, cốc sứ,...), sứ kĩ thuật (vật liệu cách điện, tụ điện, buzi đánh lửa, các dụng cụ thí nghiệm).

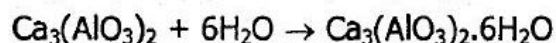
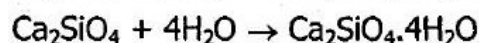
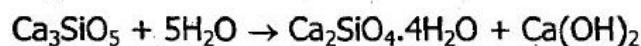
– Men có thành phần giống sứ, nhưng dễ nóng chảy hơn. Men được phủ lên bề mặt sản phẩm, sau đó nung lên ở nhiệt độ thích hợp để men biến thành một lớp thủy tinh che kín bề mặt sản phẩm.

c) Xi măng

• Xi măng là một loại vật liệu xây dựng ở dạng bột mịn, màu lục xám, khi trộn với nước cho một khối dẻo dễ nhào nặn, để trong không khí hoặc trong nước vài giờ thì rắn lại như đá. Xi măng được tạo thành chủ yếu từ hỗn hợp các canxi silicat, aluminat và ferat sắt.

• Có nhiều loại xi măng, thông dụng nhất là xi măng Pooclăng: chủ yếu gồm các chất Ca_3SiO_5 (hoặc $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Ca_2SiO_4 (hoặc $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ (hoặc $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Xi măng poolăng được sản xuất bằng cách nghiền nhỏ đá vôi, trộn với đất sét có nhiều SiO_2 và một ít quặng sắt bằng phương pháp khô hoặc phương pháp ướt, rồi nung hỗn hợp trong lò quay hoặc lò đứng ở $1400 - 1600^{\circ}\text{C}$. Sau khi nung, thu được một hỗn hợp màu xám gọi là *clanhke*. Để nguội, rồi nghiền clanhke với một số chất phụ gia thành bột mịn, sẽ được xi măng.

• Xi măng khi trộn với nước tạo thành khối nhão, sau vài giờ sẽ đông cứng lại. Do đó, xi măng được dùng làm vật liệu kết dính trong các công trình xây dựng. Khác hẳn với quá trình đông cứng của vôi (trộn cát) chủ yếu là do tác dụng của khí CO_2 trong không khí tạo thành canxi cacbonat (thời gian đông cứng sau vài ba ngày), quá trình đông cứng của xi măng là do tác dụng với nước của các hợp chất có trong xi măng tạo nên những tinh thể hydrat.



Thời gian đông cứng của xi măng rất nhanh (sau vài giờ) và sản phẩm đông cứng rất bền vững.

- *Bê tông* là hỗn hợp của xi măng với cát, đá cuội hoặc đá dăm cùng một lượng nước vừa đủ tạo thành khối nhão rồi đổ khuôn. Để tăng sức chịu đựng của bê tông, trong khuôn người ta đặt khung bằng thép, gọi là *bê tông cốt thép*.

- *Phibrô xi măng* là hỗn hợp của xi măng và amiăng (20%) được ép thành tấm để lợp nhà.

B. BÀI TẬP NÂNG CAO

- Hãy cho biết cơ sở khoa học của phương pháp xác định niên đại của các di vật khảo cổ bằng phương pháp đồng vị phóng xạ C-14. Hàm lượng C-14 trong một mẫu than tìm thấy từ hang động người Polinexian (tại Hawaii) chỉ bằng 89% lượng ban đầu. Vậy người Polinexian đã sống cách đây bao nhiêu năm? Biết chu kỳ bán rã của C-14 là 5730 năm.
- Cho 10 lít (đktc) hỗn hợp khí A gồm N_2 , CO và CO_2 đi qua một lượng dư nước vôi trong, rồi qua ống đựng CuO dư đốt nóng, thu được 10g kết tủa và 6,4g đồng.
 - Xác định thành phần % thể tích hỗn hợp A.
 - Nếu cũng lấy 10 lít (đktc) hỗn hợp A cho đi qua ống đựng CuO dư đốt nóng, rồi đi qua một lượng dư nước vôi trong, thì thu được bao nhiêu gam kết tủa?
- Một bình kín dung tích 5,6 lít chứa khí CO_2 (đktc) và 10 gam cacbon. Nung bình ở nhiệt độ cao, sau đó đưa về $0^\circ C$ thì áp suất trong bình là 1,2 atm.
 - Tính hàm lượng % thể tích CO_2 đã bị khử về oxit cacbon CO?
 - Tính khối lượng cacbon còn lại?
 - Cho vào bình 2,8 lít dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M lắc kĩ cho phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tính khối lượng kết tủa và áp suất trong bình ở $0^\circ C$.
- Trong bình kín dung tích 5 lít chứa một ít than (C) và nước (không có không khí). Nung bình tới nhiệt độ cao, giả sử chỉ xảy ra hai phản ứng.



Sau đó làm lạnh bình về $0^\circ C$, áp suất trong bình là p atm.

- Nếu cho các khí trong bình đi qua dung dịch $Ba(OH)_2$ dư thì thu được 1,97g kết tủa. Tính khối lượng CO_2 trong bình?
- Để đốt cháy các khí trong bình cần 2,464 lít O_2 (đktc). Tính % thể tích mỗi khí trong bình?
- Tính áp suất p. Biết dung tích bình không đổi, thể tích các chất rắn không đáng kể, CO_2 coi như không tan trong nước.

- Hai bình kín A và B đều có dung tích 5,6 lít được nối với nhau bằng một ống có khóa K (dung tích ống nối không đáng kể). Ban đầu khóa K đóng:

– Bình A chứa hỗn hợp H_2 , CO và HCl

– Bình B chứa hỗn hợp H_2 , CO và NH_3

Số mol H_2 trong bình A bằng số mol CO trong bình B, số mol H_2 trong bình B bằng số mol CO trong A. Khối lượng khí trong bình B lớn hơn trong bình A là 1,125g. Nhiệt độ hai bình đều ở $27,3^\circ C$, áp suất khí trong bình A là 1,32atm và trong B là 2,2atm.

Mở khóa K cho khí ở cả hai bình khuếch tán lẫn nhau. Sau một thời gian, thành phần khí trong hai bình như nhau. Đưa nhiệt độ bình đến $54,6^\circ C$ thấy áp suất trong mỗi bình đều là 1,68atm.

a) Tính % thể tích các khí trong A và B ở thời điểm ban đầu.

b) Tính % về khối lượng các khí trong bình ở thời điểm sau khi mở khóa K. Biết ở nhiệt độ đã cho chất rắn tạo thành không bị phân hủy và chiếm thể tích không đáng kể.

6. Cho phản ứng $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ (1)

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]}$$

t($^\circ C$)	700	800	830	1000	1200	1400
K_c	0,60	0,90	1,00	1,70	2,60	3,45

Dựa vào cân bằng (1) hãy so sánh tính khử của H_2 và CO.

7. Cho hơi nước qua than nung đỏ thu được 2,24 lít hỗn hợp khí A (đktc) gồm CO, H_2 , CO_2 . Cho hỗn hợp A khử 40,14 gam PbO dư nung nóng (H = 100%) thu được hỗn hợp khí B và hỗn hợp chất rắn D. Hòa tan hoàn toàn D trong HNO_3 2M thu được 1,344 lít khí NO (đktc) và dung dịch E. Khí B được hấp thụ hết bởi dung dịch nước vôi thu được 1,4g kết tủa F. Lọc tách kết tủa, đun nóng nước lọc, tạo ra m gam kết tủa F. Cho dung dịch E tác dụng với lượng dư K_2SO_4 và Na_2SO_4 tạo ra kết tủa G màu trắng.

a) Tính % thể tích các khí trong A.

b) Tính thể tích dung dịch HNO_3 tối thiểu để hòa tan hết hỗn hợp chất rắn D.

c) Tính m.

d) Tính m_G . Giả thiết các phản ứng tạo kết tủa F, G xảy ra hoàn toàn.

8. Cho dòng khí CO qua ống sứ đựng 31,2 gam hỗn hợp CuO và FeO nung nóng. Sau thí nghiệm thu được chất rắn A trong ống sứ (giả sử không có phản ứng nhiệt kim xảy ra). Cho khí đi ra khỏi ống sứ lội từ từ qua 1 lít dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,2M thấy tạo thành 29,55 gam kết tủa.

a) Tính khối lượng chất rắn A

b) Chia chất rắn A thành 2 phần bằng nhau.

– Hòa tan hết phần 1 bằng dung dịch HCl dư thấy thoát ra 0,56 lít H_2 (đktc).

– Hòa tan hết phần 2 bằng dung dịch H_2SO_4 đặc nóng thu được dung dịch hai muối sunfat trung hòa và V lít (đktc) khí SO_2 duy nhất. Tính V.

9. Cho hỗn hợp A gồm Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO với số mol bằng nhau. Lấy m_1 gam A cho vào ống sứ chịu nhiệt, nung nóng nó rồi cho một luồng khí CO đi qua ống, CO phản ứng hết, toàn bộ khí CO_2 bay ra khỏi ống được hấp thụ hết vào bình đựng lượng dư dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ thu được m_2 gam kết tủa trắng. Chất rắn còn lại trong ống sứ sau phản ứng có khối lượng là 19,20 gam gồm Fe, FeO và Fe_3O_4 . Cho hỗn hợp này tác dụng hết với dung dịch HNO_3 đun nóng thu được 2,24 lít NO duy nhất (đktc).

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra.

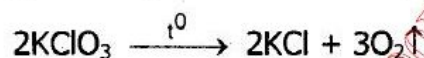
b) Tính khối lượng m_1 , m_2 và số mol HNO_3 đã phản ứng.

10. Cho hỗn hợp không khí và hơi nước đi qua than nung đỏ thì thu được hỗn hợp khí A. Cho A tác dụng với lượng dư hỗn hợp CuO và Fe_3O_4 nung nóng thì tạo thành hỗn hợp khí B. Cho B tác dụng với dung dịch nước vôi trong thì tạo thành m_1 gam kết tủa. Lọc, tách kết tủa, đun nóng nước lọc cho đến khi phản ứng hoàn toàn lại thu được một lượng kết tủa là m_2 gam.

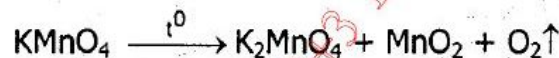
a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra và cho biết A, B gồm những khí gì?

b) Lượng kết tủa cực đại có thể thu được là bao nhiêu (tính theo m_1 , m_2)?

11. Nung m_A gam hỗn hợp A gồm KMnO_4 và KClO_3 ta thu được chất rắn A_1 và khí O_2 . Biết KClO_3 bị phân hủy hoàn toàn theo phản ứng:



và KMnO_4 bị phân hủy một phần theo phản ứng:



Trong A_1 có 0,894 gam KCl chiếm 8,132% khối lượng. Trộn lượng O_2 thu được ở trên với không khí theo tỉ lệ thể tích $V_{\text{O}_2} : V_{\text{KK}} = 1 : 3$ trong một bình kín ta được hỗn hợp khí A_2 . Cho vào bình 0,528 gam cacbon rồi đốt cháy hết cacbon thu được hỗn hợp khí A_3 gồm 3 khí trong đó CO_2 chiếm 22,92% thể tích.

a) Tính m_A .

b) Tính % khối lượng các chất trong A.

Biết không khí chứa 80% N_2 và 20% O_2 về thể tích.

12. Nung một hỗn hợp X gồm C và CuO cho đến khi phản ứng hoàn toàn thu được chất rắn A. Khi cho A tác dụng với 0,5 lít dung dịch HCl 0,4M (vừa đủ) thì có một phần tan, phần còn lại tan trong 0,8 lít dung dịch HNO_3 0,2M (vừa đủ) thu được khí NO.

a) Tính khối lượng C và CuO trong hỗn hợp ban đầu.

b) Nếu cho cùng một lượng hỗn hợp X tác dụng với V lít dung dịch HNO_3 5M (vừa đủ) thì thu được hỗn hợp 2 khí trong đó có một khí màu nâu. Xác định thành phần hỗn hợp khí và thể tích V đã dùng.

- 13.** Tỉ khối hơi của hỗn hợp X gồm CO_2 và H_2O so với N_2 bằng 2. Cho 0,112 lít (đktc) X lội chậm qua 500ml dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Sau thí nghiệm, phải dùng 25ml dung dịch HCl 0,2M để trung hòa lượng $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dư.
- Tính số mol mỗi khí trong X.
 - Tính C_M dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ trước thí nghiệm.
 - Hãy tìm cách nhận biết mỗi khí trong hỗn hợp X.
- 14.** Trong phòng thí nghiệm có 2 dung dịch chưa biết nồng độ là dung dịch NaHSO_4 và dung dịch Na_2CO_3 . Tiến hành 3 thí nghiệm:
- Thí nghiệm 1:** Cho từ từ đến hết 100 gam dung dịch NaHSO_4 vào 100 gam dung dịch Na_2CO_3 thu được 198,9 gam dung dịch.
 - Thí nghiệm 2:** Cho từ từ đến hết 100g dung dịch Na_2CO_3 vào 100 gam dung dịch NaHSO_4 thu được 197,8 gam dung dịch.
 - Thí nghiệm 3:** Cho 50 gam dung dịch NaHSO_4 vào 100 gam dung dịch Na_2CO_3 thu được 150 gam dung dịch.
- Giải thích kết quả các thí nghiệm trên.
 - Tính nồng độ C% của hai dung dịch ban đầu.
- 15.** Hòa tan 115,3 gam hỗn hợp X gồm MgCO_3 và RCO_3 bằng 500ml dung dịch H_2SO_4 loãng thu được dung dịch A, chất rắn B và 4,48 lít CO_2 (đktc). Cô cạn dung dịch A thì thu được 12 gam muối khan. Mặt khác đem nung chất rắn B tới khối lượng không đổi thì thu được 11,2 lít CO_2 (đktc) và chất rắn B_1 .
- Tính nồng độ mol của dung dịch H_2SO_4 đã dùng.
 - Tính khối lượng B và B_1 .
 - Xác định kim loại R biết trong hỗn hợp X có số mol của RCO_3 gấp 2,5 lần số mol của MgCO_3 .
- 16.** Nung m gam hỗn hợp X gồm 2 muối cacbonat trung hòa của hai kim loại A, B đều có hóa trị II. Sau một thời gian thu được 3,36 lít CO_2 (đktc) và còn lại hỗn hợp chất rắn Y. Cho Y tác dụng hết với dung dịch HCl dư rồi cho khí thoát ra hấp thụ hoàn toàn bởi dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dư, thu được 15 gam kết tủa. Phần dung dịch đem cô cạn thu được 32,5 gam hỗn hợp muối khan.
- Viết các phương trình phản ứng và tính m.
- 17.** Để xác định hàm lượng khí CO trong không khí ô nhiễm ở vùng có lò luyện cốc người ta làm như sau: cho 24,7 lít mẫu không khí đó đi chậm qua ống chứa lượng dư I_2O_5 được đốt nóng trong máy phân tích, CO bị I_2O_5 oxi hóa thành CO_2 và tạo nên I_2 . Lượng I_2 được hấp thụ hết ở một bình đựng lượng dư KI để tạo phức chất tan KI_3 . Lượng KI_3 đó phản ứng vừa đủ với 7,76 ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,00221M. Hãy xác định hàm lượng CO trong mẫu không khí theo ppm (1ppm là 1 microgam trong 1g mẫu). Biết khối lượng riêng của mẫu không khí là 1,2g/lít và 1 microgam = 10^{-6} gam.
- 18.** Xác định môi trường của các dung dịch sau:
- Na_2CO_3
 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Biết $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,7 \cdot 10^{-10}$ và $K_b(\text{CO}_3^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-8}$

19. Một trong những chất đầu để tạo thành silicon là điclođimetyl silan $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Chất này được điều chế bằng cách dùng bột silic tinh khiết 99% tác dụng với methyl clorua CH_3Cl ở 300°C và có đồng làm xúc tác.

a) Viết phương trình phản ứng.

b) Giả định rằng người ta tiến hành phản ứng với 2,65g silic. Để đo khí CH_3Cl , người ta thường nạp đầy một bình 5,60 lít ở $24,5^\circ\text{C}$. Hỏi áp suất của khí CH_3Cl trong bình phải là bao nhiêu để tác dụng đủ với lượng silic nói trên.

c) Tính lượng điclođimetyl silan được tạo thành biết rằng hiệu suất của phản ứng là 70%.

20. Có 2 cốc: cốc A đựng dung dịch chứa 0,2 mol Na_2CO_3 và 0,3 mol NaHCO_3 , cốc B đựng dung dịch chứa 0,5 mol HCl . Tiến hành 3 thí nghiệm sau:

• *Thí nghiệm 1:* Cho từ từ đến hết cốc B vào cốc A.

• *Thí nghiệm 2:* Cho từ từ đến hết cốc A vào cốc B.

• *Thí nghiệm 3:* Trộn cả 2 cốc với nhau.

Tính thể tích khí (đktc) thoát ra trong mỗi thí nghiệm.

21. Cho một luồng hơi nước qua than nóng đỏ, sau khi loại hết hơi nước thu được hỗn hợp khí X gồm CO , H_2 và CO_2 . Trộn hỗn hợp X với oxi dư vào bình kín dung tích không đổi thu được hỗn hợp khí A (0°C , P_1 atm). Đốt cháy hoàn toàn A rồi đưa nhiệt độ về 0°C thì áp suất trong bình (hỗn hợp B) là $P_2 = 0,5 P_1$. Nếu cho NaOH rắn vào bình để hấp thụ hết khí CO_2 , còn lại một khí duy nhất ở 0°C có áp suất $P_3 = 0,3 P_1$.

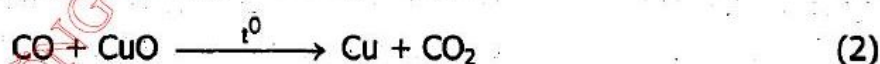
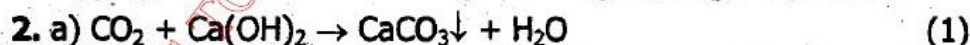
a) Tính % thể tích các khí trong A.

b) Cần bao nhiêu kg than có chứa 4% tạp chất trơ để thu được 1000m^3 hỗn hợp X đo ở $136,5^\circ\text{C}$ và 2,24 atm. Biết rằng có 90% cacbon đã bị đốt cháy.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

$$1. t = \frac{t_{1/2}}{0,693} \ln \frac{m_0}{m} = \frac{5730}{0,693} \ln \frac{100}{89} \approx 963,5 \text{ năm.}$$

Vậy người Polinexian đã sống cách đây khoảng 963,5 năm.



$$(1) \rightarrow n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaCO}_3} = \frac{10}{100} = 0,1 \text{ mol}$$

$$(2) \rightarrow n_{\text{CO}} = n_{\text{Cu}} = \frac{6,4}{64} = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_A = \frac{10}{22,4} = 0,45 \text{ mol} \rightarrow \%N_2 = \frac{0,25}{0,45} \cdot 100 = 55,56\%;$$

$$\%CO = \frac{0,1}{0,45} \cdot 100 = 22,22\%; \%CO_2 = \%CO = 22,22\%.$$

b) Nếu phản ứng (2) thực hiện trước rồi mới đến phản ứng (1) thì:

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}(2) + n_{CO_2}(1) = 0,1 + 0,1 = 0,2 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{CaCO_3} = 0,2 \text{ mol} \rightarrow m_{CaCO_3} = 0,2 \cdot 100 = 20g.$$

3. a) 20%; b) 9,4%; c) $m_{BaCO_3} = 39,4g$ và $p = 0,8 \text{ atm}$.

4. a) 0,44g; b) $\%CO_2 = 4,35\%$; $\%CO = 43,48\%$; $\%H_2 = 52,17\%$;
c) $p = 1,03 \text{ atm}$.

5. Số mol khí trong bình A, B ở trạng thái ban đầu:

$$n_A = \frac{PV}{RT} = \frac{1,32 \cdot 5,6}{0,082(27,3 + 273)} = 0,3 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{PV}{RT} = \frac{2,2 \cdot 5,6}{0,082(27,3 + 273)} = 0,5 \text{ mol}.$$

Trong A có x mol H_2 , y mol CO và z mol HCl

Trong B có x mol CO, y mol H_2 và t mol NH_3

$$\rightarrow \begin{cases} x + y + z = 0,3 \\ x + y + t = 0,5 \end{cases} \rightarrow t - z = 0,2 \quad (1)$$

Sau khi mở khóa K: Thành phần và áp suất khí ở hai bình giống nhau do đó tổng số mol khí chứa trong 2 bình là:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,68 \cdot 5,6 \cdot 2}{0,082(54,6 + 273)} = 0,7 \text{ mol}.$$

Phương trình phản ứng:



$$n_{bđ}: \quad t \quad z$$

$$n_{pư}: \quad z \quad z$$

$$n_{sau}: \quad (t - z) \quad 0$$

→ Tổng số mol khí sau phản ứng: $n = 2x + 2y + t - z = 0,7$ (2)

Giải hệ (1, 2) → $t = 0,25$; $z = 0,05$; $x + y = 0,25$.

Hiệu khối lượng khí:

$$m_B - m_A = [0,25 \cdot 17 + x \cdot 28 + (0,25 - x) \cdot 2] - [0,05 \cdot 36,5 + x \cdot 2 + (0,25 - x) \cdot 28] = 1,125.$$

→ $x = 0,1$ và do đó $y = 0,15$.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

a) Trong bình A: $\%H_2 = \frac{0,1}{0,3} \cdot 100 = 33,3\%$; $\%CO = \frac{0,15}{0,3} \cdot 100 = 50\%$;

$$\%HCl = 100 - 33,3 - 50 = 16,7\%.$$

Tương tự trong bình B: $\%H_2 = \frac{0,15}{0,5} \cdot 100 = 30\%$;

$$\%CO = \frac{0,1}{0,5} \cdot 100 = 20\%;$$

$$\%NH_3 = 100 - 30 - 20 = 50\%.$$

b) % khối lượng các khí trong 2 bình sau phản ứng:

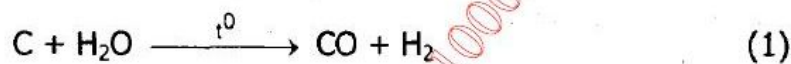
$$m_{H_2} = 2(x + y) = 2 \cdot 0,25 = 0,5g \rightarrow H_2 = 4,59\%.$$

$$m_{CO} = 28(x + y) = 28 \cdot 0,25 = 7g \rightarrow CO = 64,22\%$$

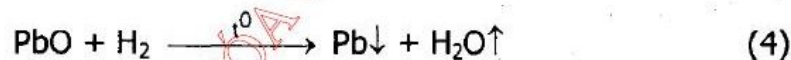
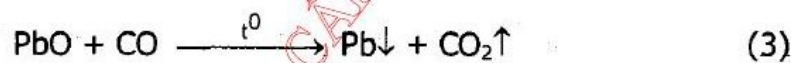
$$m_{NH_3} = 17(t - z) = 17 \cdot 0,2 = 3,4g \rightarrow NH_3 = 31,19\%.$$

6. Hai chất H_2 và CO có tính khử tương đương. Ở $830^\circ C$ trong hỗn hợp cân bằng có lượng CO và H_2 như nhau. CO và H_2 có ái lực như nhau với oxi. Dưới $830^\circ C$, CO khử mạnh hơn, trên $830^\circ C$ thì H_2 khử mạnh hơn.

7. a) Tính % thể tích các khí trong A:

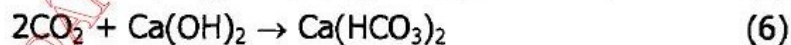
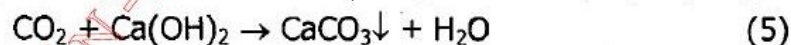


→ hỗn hợp A: CO, CO_2, H_2 . Phản ứng $PbO + A$:

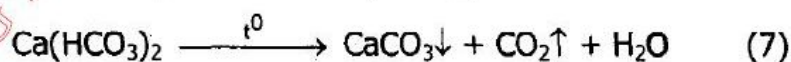


Vì PbO dư → CO, H_2 hết → B gồm CO_2 và hơi H_2O → chất rắn D gồm Pb và PbO dư.

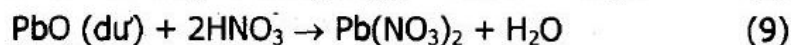
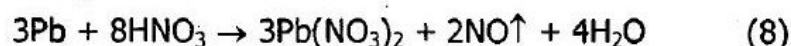
• Khí B qua dung dịch nước vôi cả CO_2 và hơi nước bị hấp thụ:



Đun nước lọc → m gam kết tủa F ($CaCO_3$):



• D + dd HNO_3 :



Dung dịch E là $Pb(NO_3)_2$ tác dụng với K_2SO_4 và Na_2SO_4 dư:



Theo bài ra:

$$n_A = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PbO}} = \frac{40,14}{223} = 0,18 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NO}} = \frac{1,344}{22,4} = 0,06 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CaCO}_3 \downarrow} = \frac{1,4}{100} = 0,014 \text{ mol.}$$

$$(8) \rightarrow n_{\text{Pb}} = \frac{3}{2} n_{\text{NO}} = \frac{3}{2} \cdot 0,06 = 0,09 \text{ mol}$$

$$(3, 4) \rightarrow n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} = n_{\text{Pb}} = 0,09 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{CO}_2} (\text{A}) = 0,1 - 0,09 = 0,01 \text{ mol.}$$

Gọi x là số mol CO trong hỗn hợp A $\rightarrow n_{\text{H}_2} = (0,09 - x) \text{ mol}$

$$(1, 2) \rightarrow n_{\text{H}_2} = n_{\text{CO}} + 2 \cdot n_{\text{CO}_2} \rightarrow 0,09 - x = x + 2 \cdot 0,01 \rightarrow x = 0,035 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \text{A} \begin{cases} 0,01 \text{ mol CO}_2 \rightarrow 10\% \\ 0,035 \text{ mol CO} \rightarrow 35\% \\ 0,055 \text{ mol H}_2 \rightarrow 55\% \end{cases}$$

$$\text{b) } (3, 4) \rightarrow n_{\text{Pb}} \text{ dư} = n_{\text{Pb}} = 0,09 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{PbO}} \text{ dư} = 0,18 - 0,09 = 0,09 \text{ mol}$$

$$(8, 9) \rightarrow n_{\text{HNO}_3} = \frac{8}{3} \cdot n_{\text{Pb}} + 2 \cdot n_{\text{PbO}} \text{ dư} = \frac{8}{3} \cdot 0,09 + 2 \cdot 0,09 = 0,42 \text{ mol.}$$

$$\rightarrow V_{\text{ddHNO}_3} = \frac{0,42}{2} = 0,21 \text{ lít.}$$

$$\text{c) Ta có: } n_{\text{CO}_2} (\text{B}) = n_{\text{CO}_2} (\text{A}) + n_{\text{CO}_2} (3) = 0,01 + 0,035 = 0,045 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} (5) = n_{\text{F}} = 0,014 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{CO}_2} (6) = 0,045 - 0,014 = 0,031 \text{ mol}$$

$$(6, 7) \rightarrow n_{\text{F}} (\text{đun nước lọc}) = \frac{1}{2} n_{\text{CO}_2} = \frac{0,031}{2} = 0,0155 \text{ mol}$$

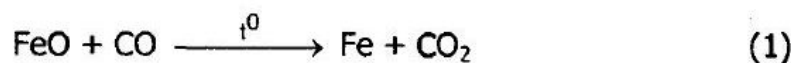
$$\rightarrow m = 0,0155 \cdot 100 = 1,55 \text{ g.}$$

d) Khối lượng kết tủa G:

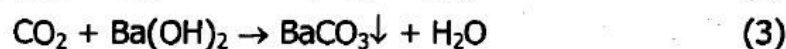
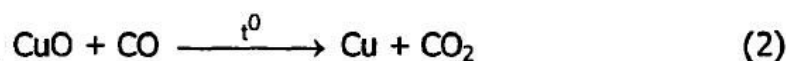
$$(10) \rightarrow n_{\text{PbSO}_4} = n_{\text{Pb}^{2+}} = n_{\text{PbO}} \text{ dư} = 0,18 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{\text{G}} = 0,18 \cdot 303 = 54,54 \text{ g.}$$

8. a) Các phản ứng:



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



$$n_{\text{Ba(OH)}_2} = 1,0,2 = 0,2 \text{ mol}; n_{\text{BaCO}_3} = \frac{29,55}{197} = 0,15 \text{ mol.}$$

• **Trường hợp 1:** Lượng CO_2 thiếu $\rightarrow n_{\text{CO}_2} = n_{\text{BaCO}_3} = 0,15 \text{ mol}$

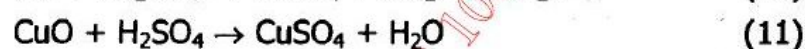
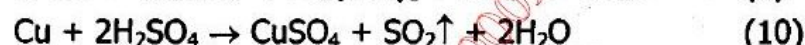
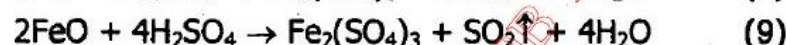
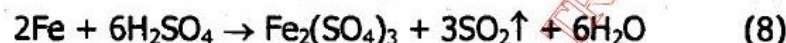
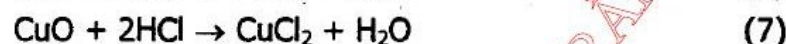
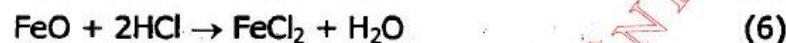
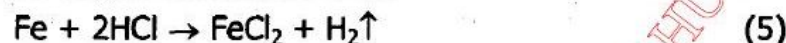
$$\rightarrow m_A = 31,2 - 0,15 \cdot 16 = 28,8 \text{g.}$$

• **Trường hợp 2:** Lượng CO_2 dư $\rightarrow$ xảy ra phản ứng (4), lúc đó lượng CO_2 bằng:

$$0,2 + (0,2 - 0,15) = 0,25 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_A = 31,2 - 0,25 \cdot 16 = 27,2 \text{g.}$$

b) Các phản ứng hòa tan chất rắn A:



$$(5) \rightarrow n_{\text{Fe}} = n_{\text{H}_2} = \frac{0,56}{22,4} = 0,025 \text{ mol}$$

$$(1, 2) \rightarrow n_{\text{Fe}} + n_{\text{Cu}} = n_{\text{CO}_2}$$

$$\rightarrow n_{\text{Cu}} (\text{trường hợp 1}) = \frac{0,15}{2} - 0,025 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{Cu}} (\text{trường hợp 2}) = \frac{0,25}{2} - 0,025 = 0,1 \text{ mol.}$$

• **Trường hợp 1:** Giả sử tất cả CuO đã bị khử, lúc đó FeO sẽ cực đại và bằng:

$$\left(\frac{28,8}{2} - 0,025 \cdot 56 - 0,05 \cdot 64 \right) \cdot \frac{1}{72} = 0,136 \text{ mol}$$

$$(6, 7, 8) \rightarrow V_{\text{SO}_2} = \left(0,025 \cdot \frac{3}{2} + 0,136 \cdot \frac{1}{2} + 0,05 \cdot 1 \right) \cdot 22,4 = 3,48 \text{ lít.}$$

Giả sử FeO đã bị khử hết, lúc đó thể tích SO_2 bằng:

$$\left(0,025 \cdot \frac{3}{2} + 0,05 \cdot 1 \right) \cdot 22,4 = 1,96 \text{ lít}$$

$$\Rightarrow 1,96 \text{ lít} \leq V_{\text{SO}_2} \leq 3,48 \text{ lít.}$$

- Trường hợp 2: Lập luận tương tự trường hợp 1 ta có:

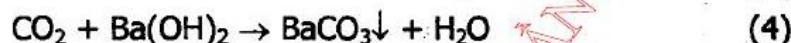
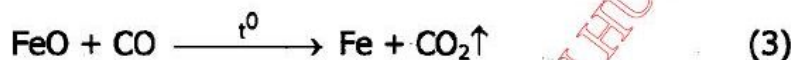
$$n_{\text{FeO}} = \left(\frac{27,2}{2} - 0,025.56 - 0,1.64 \right) \cdot \frac{1}{72} = 0,08 \text{ mol}$$

$$V_{\text{SO}_2} (\text{max}) = (0,025 \cdot \frac{3}{2} + 0,08 \cdot \frac{1}{2} + 0,10.1) \cdot 22,4 = 3,976 \text{ lít.}$$

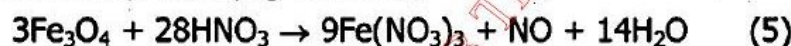
$$V_{\text{SO}_2} (\text{min}) = (0,025 \cdot \frac{3}{2} + 0,10.1) \cdot 22,4 = 3,08 \text{ lít.}$$

$$\Rightarrow 3,08 \text{ lít} \leq V_{\text{SO}_2} < 3,976 \text{ lít.}$$

9. a) Các phương trình phản ứng:

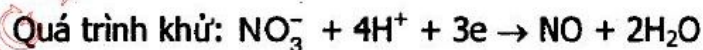
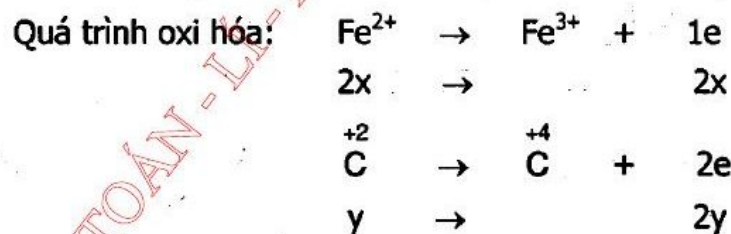
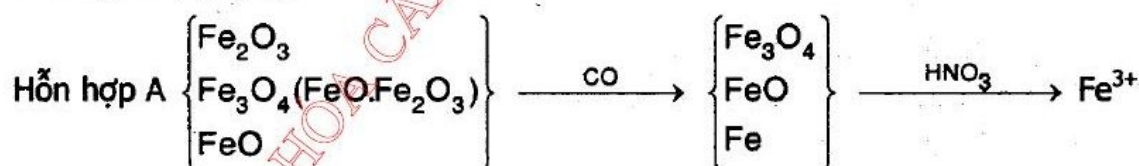


Chất rắn còn lại tác dụng với HNO_3 :



- b) Tính m_1 , m_2 và số mol HNO_3 đã phản ứng.

Gọi x là số mol của mỗi oxit trong A và y là số mol CO tham gia phản ứng khử hỗn hợp A (1, 2, 3).



$$0,3 \leftarrow 0,1$$

Áp dụng ĐLBTE $\rightarrow 2x + 2y = 0,3 \rightarrow x + y = 0,15 \quad (8)$

(1, 2, 3) $\rightarrow m_A + m_{\text{CO}} = m_{\text{rắn}} + m_{\text{CO}_2}$

$\Leftrightarrow (160 + 232 + 72)x + 28y = 19,2 + 44y \rightarrow 464x - 16y = 19,2 \quad (9)$

Giải hệ (8, 9) $\rightarrow x = 0,045 \text{ mol}; y = 0,105 \text{ mol}$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\rightarrow m_1 = 464.0,045 = 20,88 \text{ gam}$$

$$m_2 = 197.0,105 = 20,685 \text{ gam.}$$

$$n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} (5, 6, 7) = 2x + 3x + x = 6x$$

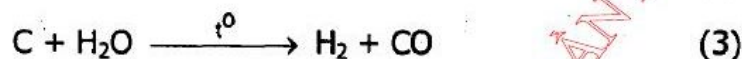
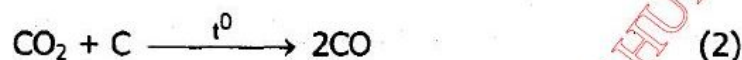
$$\rightarrow n_{\text{HNO}_3} = 3.6x = 18x = 18.0,045 = 0,81 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HNO}_3} \text{ tạo ra } 0,1 \text{ mol NO} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{HNO}_3} \text{ phản ứng} = 0,81 + 0,1 = 0,91 \text{ mol.}$$

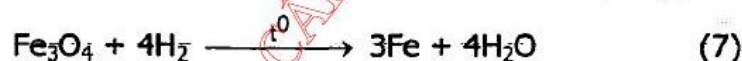
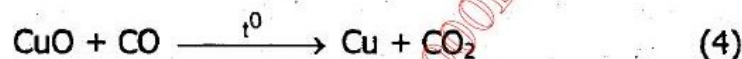
10. a) Các phương trình phản ứng:

- Hơi nước và không khí qua than nóng đỏ



Hỗn hợp A gồm CO_2 , CO , H_2 , hơi H_2O , N_2 .

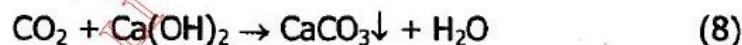
- Cho A qua $\text{CuO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ dư, t^0 :



(Vì $\text{CuO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ dư nên có thể viết $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$).

Hỗn hợp B gồm: CO_2 , hơi H_2O , N_2 .

- Cho B tác dụng với nước vôi



Kết tủa CaCO_3 có khối lượng m_1 gam hay $\frac{m_1}{100}$ mol. Khi đun nóng, cân bằng (9)

chuyển dịch sang trái, tạo ra m_2 gam kết tủa hay $\frac{m_2}{100}$ mol CaCO_3 và giải

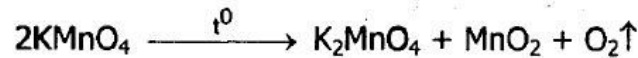
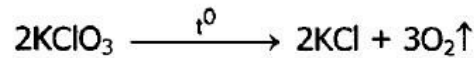
phóng $\frac{m_2}{100}$ mol CO_2 .

b) Lượng kết tủa cực đại khi (9) chưa xảy ra $\rightarrow$ tổng số mol CO_2 trong B:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_1}{100} + \frac{m_2}{100} + \frac{m_2}{100} = \frac{m_1 + 2m_2}{100} \text{ mol}$$

$$(8) \rightarrow m_{\text{CaCO}_3} (\text{max}) = \frac{m_1 + 2m_2}{100} \cdot 100 = (m_1 + 2m_2) \text{ gam.}$$

11. a) Tính m_A :



Trong chất rắn A_1 : $m_{\text{KCl}} = \frac{8,132}{100} \cdot m_{A_1} \rightarrow m_{A_1} = 0,894 \cdot \frac{100}{8,132} = 11\text{g.}$

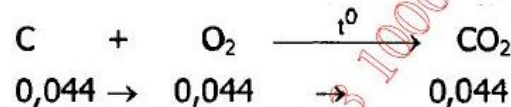
$$m_A = m_{A_1} + m_{\text{O}_2}$$

Gọi x là số mol O_2 thu được $\rightarrow n_{\text{kk}} = 3x$

$$\text{Hỗn hợp } A_2 \begin{cases} \text{O}_2 : x + 3x \cdot \frac{20}{100} = 1,6x \text{ mol} \\ \text{N}_2 : 3x \cdot \frac{80}{100} = 2,4x \text{ mol} \end{cases}$$

$$n_C = \frac{0,528}{12} = 0,044 \text{ mol. Xét 2 trường hợp:}$$

• Trường hợp 1: O_2 dư

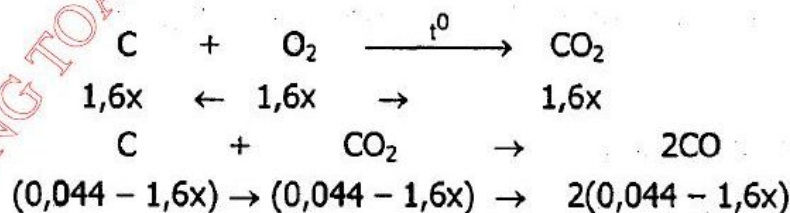


$$A_3 \begin{cases} \text{CO}_2 : 0,044 \text{ mol} \\ \text{O}_2 \text{ dư} : (1,6x - 0,044) \text{ mol} \Rightarrow n_{A_3} = 4x \text{ mol.} \\ \text{N}_2 : 2,4x \text{ mol} \end{cases}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{22,92}{100} \cdot n_{A_3} \rightarrow n_{A_3} = 4x = \frac{0,044 \cdot 100}{22,92} = 0,192 \text{ mol}$$

$$\rightarrow x = \frac{0,192}{4} = 0,048 \text{ mol} \rightarrow m_A = 11 + 32 \cdot 0,048 = 12,536\text{g.}$$

• Trường hợp 2: O_2 thiếu $\rightarrow \text{C}$ cháy tạo 2 khí CO và CO_2 .



$$A_3 \begin{cases} \text{CO} : 2(0,044 - 1,6x) \\ \text{CO}_2 : 1,6x - (0,044 - 1,6x) \Rightarrow n_{A_3} = (2,4x + 0,044) \text{ mol} \\ \text{N}_2 : 2,4x \end{cases}$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{22,92}{100} \cdot n_{\text{A}_3} \rightarrow n_{\text{A}_3} = 2,4x + 0,044 = (3,2x - 0,044) \cdot \frac{100}{22,92}$$

$$\Rightarrow x = 0,0204 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{A}} = 11 + 32 \cdot 0,0204 = 11,65\text{g}.$$

b) % khối lượng các chất trong A

$$n_{\text{KClO}_3} = n_{\text{KCl}} = \frac{0,894}{74,5} = 0,012 \text{ mol}$$

$$m_{\text{KClO}_3} = 122,5 \cdot 0,012 = 1,47\text{g}.$$

• Trường hợp 1:

$$m_{\text{A}} = 12,536\text{g} \rightarrow \begin{cases} \% \text{KClO}_3 = \frac{1,47 \cdot 100}{12,536} = 11,7\% \\ \% \text{KMnO}_4 = 100 - 11,7 = 88,3\% \end{cases}$$

• Trường hợp 2:

$$m_{\text{A}} = 11,65\text{g} \rightarrow \begin{cases} \% \text{KClO}_3 = \frac{1,47 \cdot 100}{11,65} = 12,6\% \\ \% \text{KMnO}_4 = 100 - 12,6 = 87,4\% \end{cases}$$

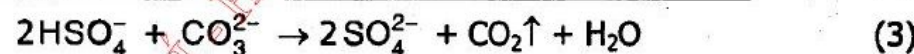
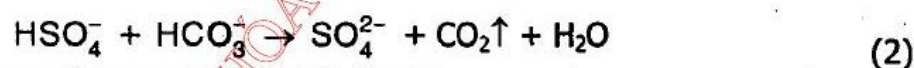
12. a) $m_{\text{C}} = 0,36\text{g}$; $m_{\text{CuO}} = 12,8\text{g}$.

b) $\% \text{CO}_2 = 20\%$; $\% \text{NO}_2 = 80\%$; $V = 0,088 \text{ lít}$.

13. a) $\% \text{CO}_2 = 40\%$; $\% \text{SO}_2 = 60\%$.

b) $C_{\text{M}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,015\text{M}$.

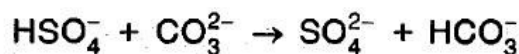
14. a) Các phản ứng xảy ra:



Trong 2 thí nghiệm đầu lượng dung dịch giảm do có khí CO_2 thoát ra. Ở thí nghiệm 1 thêm từ từ HSO_4^- vào CO_3^{2-} , lúc đầu xảy ra phản ứng (1), sau đó dư HSO_4^- mới xảy ra phản ứng (2) nên độ giảm khối lượng dung dịch nhỏ hơn thí nghiệm 2 (phản ứng (3) xảy ra). Ở thí nghiệm 3 không có khí thoát ra (chỉ có (1) xảy ra và dư CO_3^{2-}).

$$\text{b) Gọi } \begin{cases} \text{HSO}_4^- : x \text{ mol (100g dd)} \\ \text{CO}_3^{2-} : y \text{ mol (100g dd)} \end{cases}$$

$$\text{Thí nghiệm 3} \rightarrow n_{\text{HSO}_4^-} = \frac{x}{2} (50\text{g dd}) < n_{\text{CO}_3^{2-}} = y \text{ vì } \text{CO}_3^{2-} \text{ dư}$$

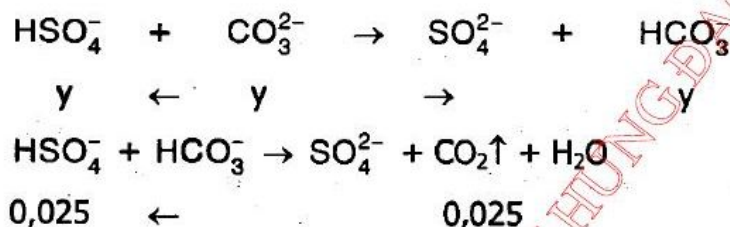


$$\frac{x}{2} \quad \frac{x}{2} < y$$

$$\rightarrow x < 2y \xrightarrow{\text{thí nghiệm 1}} y < x < 2y \rightarrow n_{\text{CO}_3^{2-}} < n_{\text{HSO}_4^-} < 2 \cdot n_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$\text{Thí nghiệm 1: } m_{\text{dd giảm}} = (100 + 100) - 198,9 = 1,1\text{g} = m_{\text{CO}_2}$$

$$\rightarrow n_{\text{CO}_2} = \frac{1,1}{44} = 0,025 \text{ mol}$$



$$\rightarrow n_{\text{HSO}_4^-} = x = (y + 0,025) \text{ mol.}$$

$$\text{Thí nghiệm 2: } m_{\text{dd giảm}} = (100 + 100) - 197,8 = 2,2\text{g} = m_{\text{CO}_2}$$

$$\rightarrow n_{\text{CO}_2} = \frac{2,2}{44} = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Vì } n_{\text{HSO}_4^-} < 2 \cdot n_{\text{CO}_3^{2-}} \rightarrow \text{HSO}_4^- \text{ hết theo phản ứng}$$

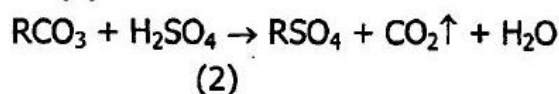
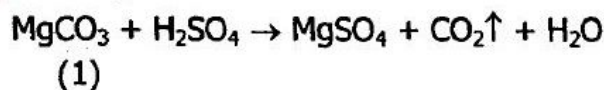


$$\rightarrow n_{\text{HSO}_4^-} = y + 0,025 = 0,1 \rightarrow y = n_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,075 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \text{C\% (dd NaHSO}_4) = \frac{0,1 \cdot 120 \cdot 100}{100} = 12\%$$

$$\rightarrow \text{C\% (dd Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,075 \cdot 106 \cdot 100}{100} = 7,95\%.$$

15. a) Các phản ứng:



$$n_{\text{CO}_2} = \frac{4,48}{22,4} = 0,2 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{SO}_4^{2-}} = 96 \cdot 0,2 = 19,2\text{g} > 12\text{g muối}$$

→ Trong dung dịch A chỉ có thể chứa chất tan MgSO_4 với số mol bằng $\frac{12}{24 + 96} =$

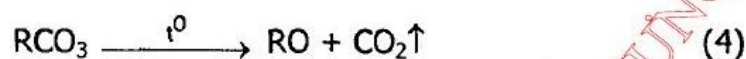
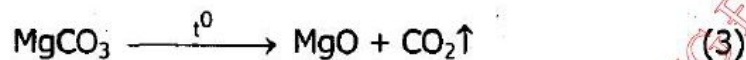
0,1 mol còn RSO_4 phải là chất kết tủa ở trong chất rắn B. Vì nung B thu được khí CO_2 chứng tỏ trong B phải còn muối cacbonat → H_2SO_4 (ở 1, 2) phải hết

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ mol} \rightarrow C_M (\text{dd } \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,2}{0,5} = 0,4M.$$

b) Tính khối lượng B, B_1 :

$$(1, 2) \rightarrow n_{\text{MgSO}_4} + n_{\text{RSO}_4} = n_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{RSO}_4} = 0,2 - 0,1 = 0,1 \text{ mol}.$$

B gồm $\text{RSO}_4 \downarrow$, MgCO_3 và RCO_3 khi nung tới khối lượng không đổi (hoàn toàn) thì:



RSO_4 không bị nhiệt phân. Ta có: $m_B = m_{\text{MgCO}_3 \text{ dư}} + m_{\text{RCO}_3 \text{ dư}} + m_{\text{RSO}_4 \downarrow}$

$$= m_{\text{MgCO}_3 \text{ bđ}} + m_{\text{RCO}_3 \text{ bđ}} - (m_{\text{MgCO}_3} + m_{\text{RCO}_3}) \text{ tan} + m_{\text{RSO}_4 \downarrow}$$

$$= 115,3 - [0,1.84 + 0,1(R + 60)] + (R + 96).0,1 = 110,5g$$

$$\rightarrow m_{B_1} = m_B - m_{\text{CO}_2} (3, 4) = 110,5 - \frac{11,2}{22,4}.44 = 88,5g.$$

c) Gọi x là số mol MgCO_3 dư, y là số mol RCO_3 dư.

$$(3, 4) \rightarrow x + y = 0,5 \quad (5)$$

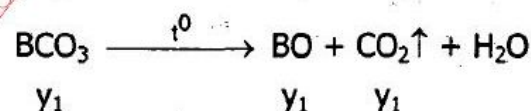
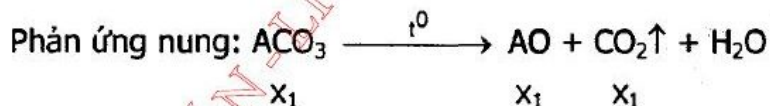
$$n_{\text{RCO}_3 \text{ bđ}} = 2,5. m_{\text{MgCO}_3} \rightarrow (0,1 + y) = 2,5(0,1 + x) \quad (6)$$

$$\text{Giải hệ (5, 6)} \rightarrow x = 0,1; y = 0,4$$

$$\rightarrow m_x = 84(0,1 + 0,1) + (R + 60)(0,1 + 0,4) = 115,3 \rightarrow R = 137 (\text{Ba}).$$

16. Gọi x, y là số mol ACO_3 và BCO_3

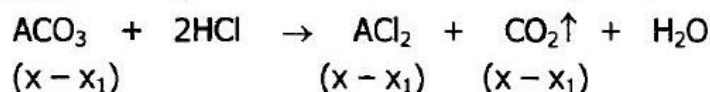
$$(Ax + By) + 60(x + y) = m \quad (1)$$

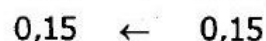
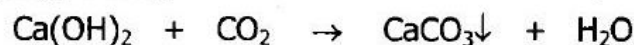
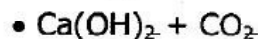
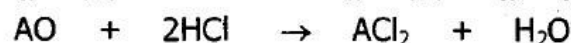
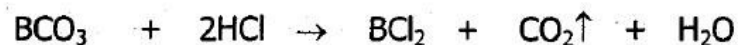


$$\rightarrow x_1 + y_1 = \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \quad (2)$$

$$\text{Hỗn hợp Y: } \begin{cases} \text{ACO}_3 : (x - x_1); \text{AO} : x_1 \\ \text{BCO}_3 : (y - y_1); \text{BO} : y_1 \end{cases}$$

• Y + HCl:





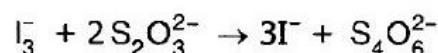
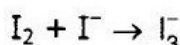
$$\rightarrow (x - x_1) + (y - y_1) = 0,15 \quad (3)$$

$$(2, 3) \rightarrow x + y = 0,3 \quad (4)$$

$$(1, 4) \rightarrow Ax + By = m - 18 \quad (5)$$

• Khối lượng muối: $(A + 71)x + (B + 71)y = 32,5$

$$\rightarrow Ax + By + 71(x + y) = 32,5 \rightarrow Ax + By = 11,2 \rightarrow m = 11,2 + 18 = 29,2.$$



$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,00776.0,00221 \rightarrow n_{\text{I}_2} = \frac{0,00776.0,00221}{2}$$

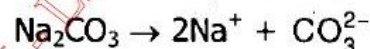
$$n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = 5.n_{\text{I}_2} = \frac{5.0,00776.0,00221}{2} = 4,29.10^{-5}$$

$$m_{\text{CO}} (\text{trong mẫu}) = 4,29.10^{-5}.28 = 1,2.10^{-3}\text{g}.$$

$$\rightarrow \text{Khối lượng mẫu không khí bị ô nhiễm CO là: } 24,7.1,2 = 29,64\text{g}.$$

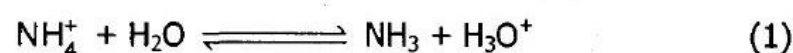
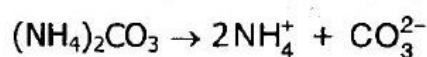
$$\rightarrow \text{Hàm lượng CO trong không khí bị ô nhiễm: } \frac{1,2.10^{-3}.10^6}{29,64} = 40,49\text{ppm}.$$

18. a) Các phản ứng xảy ra trong dung dịch Na_2CO_3 :



Na_2CO_3 là muối của axit yếu (H_2CO_3) và bazơ mạnh (NaOH) nên bị thủy phân cho dung dịch có môi trường bazơ.

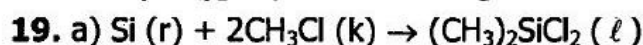
b) Các phản ứng xảy ra trong dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ là muối của axit yếu (H_2CO_3) và bazơ yếu (NH_3) nên bị thủy phân mạnh. Môi trường của dung dịch là axit hay bazơ tùy thuộc vào quá trình (1) hay quá trình (2) chiếm ưu thế hơn.

Vì $K_a(\text{NH}_4^+) < K_b(\text{CO}_3^{2-})$ nên phản ứng (2) chiếm ưu thế hơn $\rightarrow$ dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ có môi trường bazơ.



b) Lượng Si nguyên chất: $2,65.0,99 = 2,624\text{g}$.

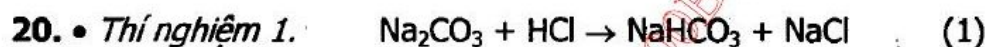
Số mol Si nguyên chất: $n = \frac{2,624}{28,085} = 0,093 \text{ mol}$.

Số mol CH_3Cl cần thiết: $n_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 0,093.2 = 0,186 \text{ mol}$

$\rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,186.0,082.297,5}{5,60} = 0,81 \text{ atm}$.

c) $n_{(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2} = n_{\text{Si}} \text{ pư} = 0,093 \text{ mol}$

$\rightarrow m_{(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2} = 0,093.(30 + 71 + 28,085) \cdot \frac{70}{100} = 8,40\text{g}$.

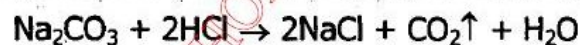


Sau (1) ta có: $n_{\text{HCl}} \text{ còn} = 0,5 - 0,2 = 0,3 \text{ mol}$

$n_{\text{NaHCO}_3} = 0,2 + 0,3 = 0,5 \text{ mol}$.

Sau (2) hết $\text{HCl} \rightarrow n_{\text{CO}_2} = n_{\text{HCl}} = 0,3 \text{ mol} \rightarrow V_{\text{CO}_2} = 6,72 \text{ lít}$.

• *Thí nghiệm 2:* HCl dư so với Na_2CO_3 và NaHCO_3 thêm vào

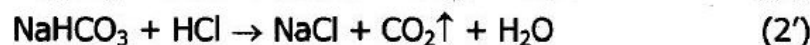
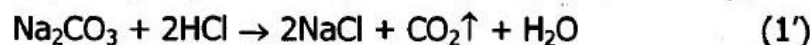


Gọi x là % Na_2CO_3 và NaHCO_3 thêm vào:

$n_{\text{HCl}} = \frac{0,2x}{100} \cdot 2 + \frac{0,3x}{100} \cdot 1 = 0,5 \rightarrow x = \frac{50}{0,7}$

$\rightarrow V_{\text{CO}_2} = \frac{0,5.50}{100.0,7} \cdot 22,4 = 8 \text{ lít}$.

• *Thí nghiệm 3:* Trộn 2 dung dịch A, B không thể biết chính xác phản ứng nào xảy ra trước, trong thực tế sẽ xảy ra đồng thời hai phản ứng sau:



– Nếu Na_2CO_3 phản ứng trước:

$n_{\text{CO}_2} (1') = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{HCl}} (2') = 0,5 - 2.0,2 = 0,1 \text{ mol}$.

$$n_{\text{CO}_2} (1' \text{ và } 2') = 0,3 \text{ mol} \rightarrow V = 0,3.22,4 = 6,72 \text{ lít.}$$

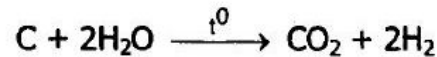
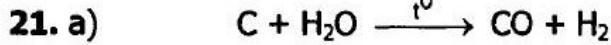
– Nếu NaHCO_3 phản ứng trước:

$$n_{\text{CO}_2} (2') = n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaHCO}_3} = 0,3 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{HCl}} \text{ còn lại} = 0,2 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{CO}_2} (1') = \frac{1}{2} \cdot 0,2 = 0,1 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{CO}_2} (1' \text{ và } 2') = 0,4 \text{ mol}$$

$$\rightarrow V = 0,4.22,4 = 8,96 \text{ lít}$$

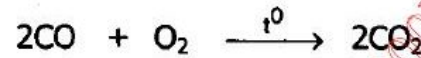
$$\rightarrow 6,72 \text{ lít} < V_{\text{CO}_2} < 8,96 \text{ lít.}$$



Gọi a, b là số mol CO , CO_2 trong hỗn hợp X

$$\rightarrow \text{Hỗn hợp X gồm} \begin{cases} a \text{ mol CO} \\ b \text{ mol CO}_2 \\ (a + 2b) \text{ mol H}_2 \end{cases} \rightarrow n_X = 2a + 3b$$

Gọi x là số mol O_2 đã trộn với hỗn hợp X. Các phản ứng cháy:



$$a \rightarrow \frac{a}{2} \rightarrow a$$



$$(a + 2b) \rightarrow \frac{a + 2b}{2}$$

Sau phản ứng ở 0°C hơi nước ngưng tụ $\rightarrow$ hỗn hợp B $\begin{cases} \text{CO}_2 : (a + b) \text{ mol} \\ \text{O}_2 \text{ dư: } (x - a - b) \text{ mol} \end{cases}$

Ta có: $n_B = x$ và $n_A = n_X + x = 2a + 3b + x$

$$\rightarrow \frac{n_B}{n_A} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{2} \rightarrow n_A = 2 \cdot n_B = 2x \rightarrow x = 2a + 3b \quad (1)$$



Khí còn lại là O_2 dư: $x - (a + b)$

$$\rightarrow \frac{n_{\text{O}_2}}{n_A} = \frac{P_3}{P_1} = 0,3 \rightarrow n_{\text{O}_2} \text{ dư} = 0,3 \cdot n_A$$

$$\rightarrow x - (a + b) = 0,3.2x = 0,6x \rightarrow (a + b) = 0,4x \quad (2)$$

Giải hệ (1, 2) $\rightarrow a = b = 0,2x$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\rightarrow \text{Hỗn hợp A (2x mol)} \begin{cases} \text{CO} : a = 0,2x \rightarrow 10\% \\ \text{CO}_2 : b = 0,2x \rightarrow 10\% \\ \text{H}_2 : a + 2b = 0,6x \rightarrow 30\% \\ \text{O}_2 : x \rightarrow 50\% \end{cases}$$

b) Tính khối lượng than

$$\text{Hỗn hợp X (2a + 3b = 5a mol)} \begin{cases} \text{CO} : a \rightarrow 20\% \\ \text{CO}_2 : b = a \rightarrow 20\% \\ \text{H}_2 : a + 2b = 3a \rightarrow 60\% \end{cases}$$

$$\text{Ta có } 1000\text{m}^3 = 1000000\text{dm}^3 = 10^6 \text{ dm}^3$$

$$\rightarrow n_x = \frac{PV}{RT} = \frac{2,24 \cdot 10^6}{\frac{2,24}{273}(136,5 + 273)} = \frac{2}{3} \cdot 10^5 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = \frac{2}{3} \cdot 10^5 \cdot \frac{20}{100} = \frac{4}{3} \cdot 10^4 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{C cháy}} = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} = 2 \cdot \frac{4}{3} \cdot 10^4 = \frac{8}{3} \cdot 10^4 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{\text{C cháy}} = 12 \cdot \frac{8}{3} \cdot 10^4 = 32 \cdot 10^4 \text{ g}$$

$$\rightarrow m_{\text{than}} = 32 \cdot 10^4 \cdot \frac{100}{90} \cdot \frac{100}{96} = 370 \cdot 10^3 \text{ g} = 370 \text{ kg.}$$

Chuyên đề 4: ĐẠI CƯƠNG HÓA HỮU CƠ

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

1. Khái niệm hợp chất hữu cơ và hóa học hữu cơ

- *Hợp chất hữu cơ* là hợp chất của cacbon (trừ CO, CO₂, muối cacbonat, xianua, cacbua,...).
- *Hóa học hữu cơ* là ngành hóa học chuyên nghiên cứu các hợp chất hữu cơ.

2. Đặc điểm của các hợp chất hữu cơ

- Trong hợp chất hữu cơ luôn luôn có mặt nguyên tố cacbon và một số nguyên tố oxi (sinh ra hợp chất hữu cơ) như H, O, N, S, P và halogen. Ngoài ra hợp chất hữu cơ còn có thể có những nguyên tố khác trong bảng tuần hoàn.
- Liên kết trong hợp chất hữu cơ chủ yếu là liên kết cộng hóa trị do các nguyên tố có mặt trong hợp chất hữu cơ thường là các phi kim.
- Các hợp chất hữu cơ thường có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi thấp (dễ bay hơi) và thường không tan hoặc tan ít trong nước, nhưng tan nhiều trong các dung môi hữu cơ.
- Đa số các hợp chất hữu cơ khi bị đốt thì cháy, chúng kém bền với nhiệt nên dễ bị phân hủy bởi nhiệt. Phản ứng của các hợp chất hữu cơ thường xảy ra chậm, không hoàn toàn, không theo một hướng nhất định (ngoài sản phẩm chính còn tạo ra sản phẩm phụ), thường cần đun nóng hoặc cần có xúc tác.

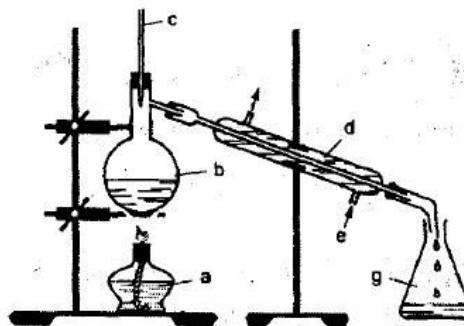
3. Phương pháp tách biệt và tinh chế hợp chất hữu cơ

Muốn có *chất hữu cơ tinh khiết* cần phải sử dụng các phương pháp thích hợp để tách chúng ra khỏi hỗn hợp. Một số phương pháp tách biệt và tinh chế thường dùng như sau:

3.1. Phương pháp chưng cất

- Khi đun sôi một hợp chất lỏng, chất nào có nhiệt độ sôi thấp hơn sẽ chuyển thành hơi sớm hơn và nhiều hơn. Khi gặp lạnh, hơi sẽ ngưng tụ thành dạng lỏng chứa chủ yếu là chất có nhiệt độ sôi thấp hơn. Quá trình đó gọi là *sự chưng cất*. Để tách các chất lỏng có nhiệt độ sôi khác nhau nhiều, người ta dùng cách *chưng cất thường* như hình bên.

• Ví dụ: Sau khi ủ men rượu, người ta thu được một hỗn hợp chủ yếu gồm nước, etanol và bã rượu. Etanol sôi ở $78,3^{\circ}\text{C}$ nên khi đem chưng cất (nấu rượu) đầu tiên người ta thu được dung dịch chứa nhiều etanol hơn nước. Sau đó hàm lượng etanol giảm dần (nồng độ rượu giảm dần).



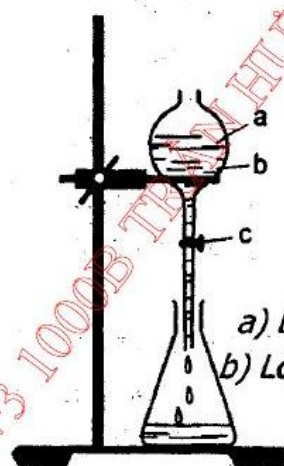
Chưng cất thường

- a) Đèn cồn; b) Bình cầu có nhánh;
c) Nhiệt kế; d) ống sinh hàn;
e) Nước làm lạnh; g) Bình hứng.

3.2. Phương pháp chiết

• Khi hai chất lỏng không trộn lẫn được vào nhau, chất lỏng nào có khối lượng riêng nhỏ hơn sẽ tách thành lớp trên, chất lỏng nào có khối lượng riêng lớn hơn sẽ nằm ở phía dưới. Dùng phễu chiết sẽ tách được hai lớp chất lỏng đó.

• Ví dụ: Sau khi chưng cất sả bằng hơi nước, người ta thu được hỗn hợp gồm lớp tinh dầu nổi trên lớp nước. Dùng phương pháp chiết sẽ tách riêng được lớp tinh dầu khỏi lớp nước.



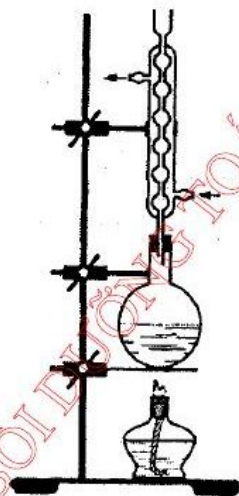
Chiết 2 lớp chất lỏng

- a) Lớp chất lỏng nhẹ hơn;
b) Lớp chất lỏng nặng hơn;
c) Khóa phễu chiết.

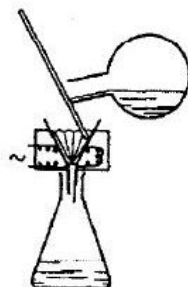
3.3. Phương pháp kết tinh

• Đối với hỗn hợp các chất rắn, người ta thường dựa vào độ tan khác nhau và sự thay đổi độ tan theo nhiệt độ của chúng để tách biệt và tinh chế chúng.

• Các bước thực hiện như hình sau đây:



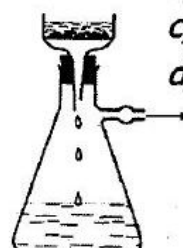
a)



b)



c)

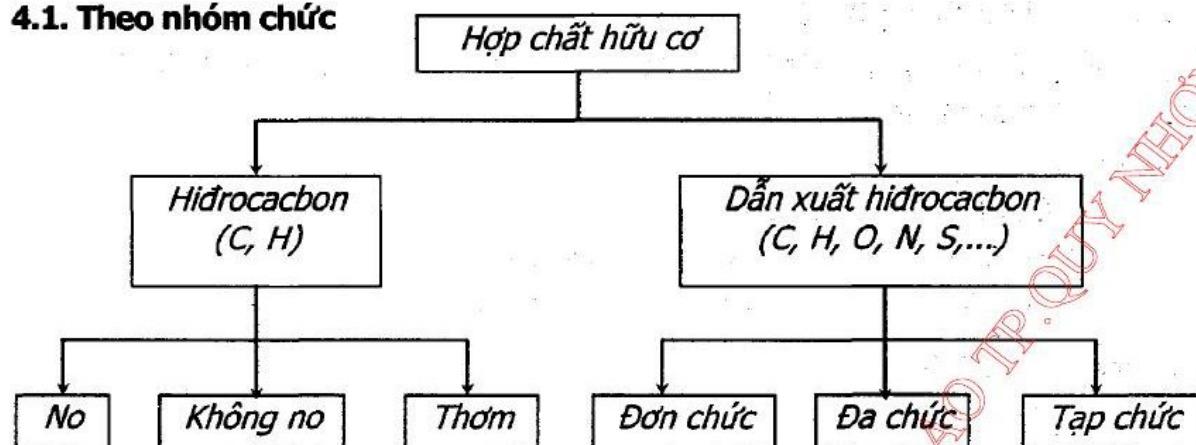


d)

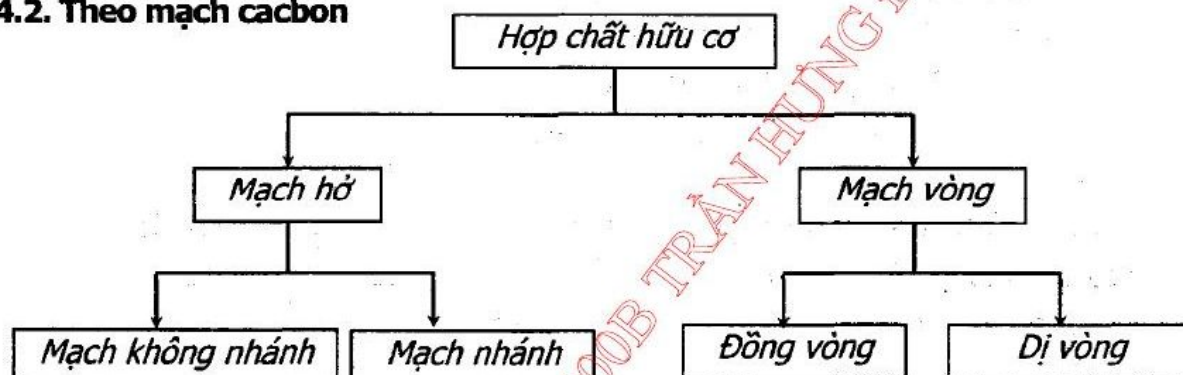
- a) Hòa tan bão hòa hỗn hợp chất rắn ở nhiệt độ sôi của dung môi;
b) Lọc nóng loại bỏ chất không tan;
c) Để nguội cho kết tinh;
d) Lọc hút để thu tinh thể.

4. Phân loại hợp chất hữu cơ

4.1. Theo nhóm chức



4.2. Theo mạch cacbon



Chú ý phân biệt:

- **Nhóm chức** là nhóm nguyên tử gây ra những phản ứng đặc trưng của phân tử hợp chất hữu cơ (nối đôi, nối ba cũng coi là nhóm chức).

- **Đơn chức:** Hợp chất chỉ có 1 nhóm chức duy nhất.

Thí dụ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$,...

- **Đa chức:** Hợp chất chứa 2 hay nhiều nhóm chức đồng nhất.

Thí dụ: $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, $\text{HOOC}-\text{COOH}$,...

- **Tạp chức:** Hợp chất chứa 2 hay nhiều nhóm chức khác nhau.

Thí dụ: $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OH})\text{CHO}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$,...

- **Đồng vòng:** Trong vòng chỉ có cacbon bao gồm đồng vòng no (xiclohexan), không no (xiclohexen) và thơm (benzen).



xiclohexan

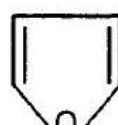


xiclohexen

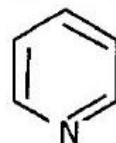


benzen

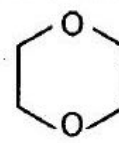
- **Dị vòng:** Trong vòng ngoài cacbon còn có các nguyên tố khác như O, N, S,...



furan



piridin



đioxan

5. Danh pháp hợp chất hữu cơ

5.1. Danh pháp thông thường

• Xuất phát từ nguồn gốc tìm ra chúng, đôi khi có thể có phần đuôi để chỉ rõ hợp chất thuộc loại nào.

• Thí dụ:

HCOOH	: axit fomic (formica: kiến)
CH ₃ COOH	: axit axetic (acetu: giấm)
C ₁₀ H ₂₀ O	: mentol (mentha piperita: bạc hà).

5.2. Danh pháp IUPAC

a) Tên gốc – chức

Tên phần gốc + Tên phần định chức

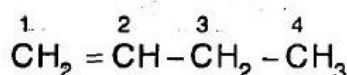
Thí dụ:	CH ₃ CH ₂ -Cl	etyl clorua
	CH ₃ CH ₂ -OCOCH ₃	etyl axetat
	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₃	etyl metyl ete

b) Tên thay thế

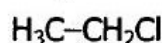
Tên phần thế + Tên mạch cacbon chính + Tên phần định chức
(có thể không có) (bắt buộc phải có) (bắt buộc phải có)

Thí dụ: H₃C-CH₃

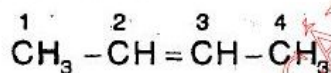
etan



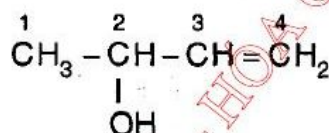
but-1-en



cloetan



but-2-en



but-3-en-2-ol

Số đếm

Mạch cacbon chính

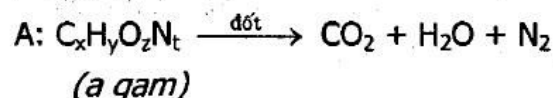
1	mono	C
2	đi	C-C
3	tri	C-C-C
4	tetra	C-C-C-C
5	penta	C-C-C-C-C
6	hexa	C-C-C-C-C-C
7	hepta	C-C-C-C-C-C-C
8	octa	C-C-C-C-C-C-C-C
9	nona	C-C-C-C-C-C-C-C-C
10	deca	C-C-C-C-C-C-C-C-C-C

Tên mạch cacbon chính

met	} Không xuất phát từ số đếm
et	
prop	
but	
pent	} Xuất phát từ số đếm
hex	
hept	
oct	
non	
dec	

6. Xác định công thức phân tử hợp chất hữu cơ

6.1. Phân tích nguyên tố



Để xác định được thành phần các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ A phải biết được khối lượng hoặc thể tích các sản phẩm của phản ứng cháy.

a) CO_2 được hấp thụ bởi các oxit bazơ hay các bazơ mạnh bất kì (NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, CaO ,...) từ đó suy ra khối lượng CO_2

$$\rightarrow m_C = \frac{m_{CO_2}}{44} \cdot 12 \rightarrow \%C = \frac{m_C}{a} \cdot 100\%.$$

b) H_2O được hấp thụ bởi các chất hút nước như H_2SO_4 đặc, $CaCl_2$ khan, $CuSO_4$ khan, P_2O_5 ,... từ đó suy ra khối lượng H_2O .

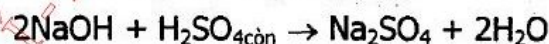
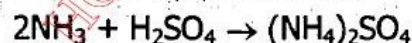
$$\rightarrow m_H = \frac{m_{H_2O}}{18} \cdot 2 \rightarrow \%H = \frac{m_H}{a} \cdot 100\%.$$

c) Nitơ được xác định bằng 2 phương pháp

• **Phương pháp Dumas:** Dẫn hỗn hợp sản phẩm cháy (CO_2 , H_2O , N_2) đi qua dung dịch KOH đặc thì CO_2 và H_2O bị giữ lại trong dung dịch và thu được khí N_2 , dẫn khí N_2 vào nitơ kế để đo V_{N_2} . Sau đó quy về thể tích ở đktc (V_0).

$$\rightarrow m_N = \frac{V_0(l)}{22,4} \cdot 28 \rightarrow \%N = \frac{m_N}{a} \cdot 100\%.$$

• **Phương pháp Kjeldahl:** Chuyển nitơ trong hợp chất hữu cơ thành khí NH_3 . Sau đó dẫn khí NH_3 qua dung dịch H_2SO_4 dư (đã biết trước số mol), lượng axit H_2SO_4 dư được trung hòa bởi NaOH vừa đủ, xác định lượng NaOH $\rightarrow$ số mol H_2SO_4 dư. Từ đó suy ra số mol NH_3 bằng 2 phản ứng:



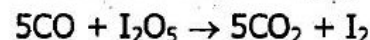
$$\rightarrow m_N = n_{NH_3} \cdot 14 \rightarrow \%N = \frac{m_N}{a} \cdot 100\%.$$

d) Oxi là nguyên tố được xác định sau cùng:

$$m_O = a - (m_C + m_H + m_N)$$

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N).$$

• Khi cần thiết cũng có thể xác định trực tiếp bằng cách chuyển oxi trong hợp chất hữu cơ thành CO rồi định lượng CO dựa theo phản ứng:



• Cũng có thể xác định m_O từ định luật bảo toàn nguyên tố oxi:

$$n_O(A) + n_O(\text{Chất oxi hóa}) = n_O(CO_2) + n_O(H_2O)$$

Chất oxi hóa có thể là O_2 , CuO ,...

6.2. Xác định khối lượng mol của hợp chất hữu cơ

Sau khi xác định được thành phần của các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ, việc tiếp theo của xác định công thức phân tử (CTPT) là xác định khối lượng mol của hợp chất hữu cơ, dựa vào các dữ kiện sau đây:

- Khối lượng chất $\rightarrow M_A = \frac{m_A}{n_A}$

- Tỉ khối hơi $d_{A/B} \rightarrow M_A = M_B \cdot d_{A/B}$

- Khối lượng riêng của A ở đktc: $D_0 = \frac{M_A}{22,4} \rightarrow M_A = 22,4 \cdot D_0$

• Đối với các chất rắn hoặc chất lỏng không bay hơi người ta có thể đo độ giảm nhiệt độ đông đặc (Δt – phép nghiệm lạnh) hoặc độ tăng nhiệt độ sôi (Δt – phép nghiệm sôi) của dung dịch chứa m gam chất A trong p gam dung môi, so với dung môi nguyên chất, rồi tính M theo biểu thức:

$$M_A = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{p \cdot \Delta t}$$

K là hằng số nghiệm lạnh hoặc hằng số nghiệm sôi, chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi (sẽ cho trong đề bài).

• Ngoài các phương pháp thông thường trên, để xác định khối lượng mol của chất hữu cơ, trong thực nghiệm người ta thường dùng phương pháp *phổ khối lượng*. Khi cho các phân tử chất hữu cơ đi qua máy khối phổ, chúng bị phá vỡ thành từng mảnh dưới dạng các tiểu phân ion dương do bị va đập mạnh bởi một dòng electron có tốc độ lớn và chỉ rất ít phân tử đi qua một cách trọn vẹn. Vì vậy trên khối phổ đồ của một chất có rất nhiều pic ứng với các mảnh khác nhau với khối lượng mol khác nhau và hàm lượng khác nhau tùy theo vị trí và cường độ của pic. Pic ứng với khối lượng mol cao nhất (cường độ thường rất thấp) cho biết khối lượng mol của chất hữu cơ được khảo sát.

6.3. Các phương pháp xác định công thức phân tử hợp chất hữu cơ

a) *Phương pháp 1*: Tính trực tiếp x, y, z, t.

- Dựa vào tỉ lệ: $\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{14t}{m_N} = \frac{M_A}{a}$ (1)

$$(a = m_C + m_H + m_O + m_N)$$

$\rightarrow x, y, z, t \rightarrow \text{CTPT}$.

- Có thể thay (1) bằng (2): $\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M_A}{100}$ (2)

Chú ý: x, y, z, t lấy giá trị nguyên dương.

b) Phương pháp 2: Thông qua công thức đơn giản nhất (CTĐGN)

$$\bullet \text{ Tính tỉ lệ: } x : y : z : t = \frac{m_C}{12} : \frac{m_H}{1} : \frac{m_O}{16} : \frac{m_N}{14}$$

$$= n_C : n_H : n_O : n_N = \alpha : \beta : \gamma : \delta$$

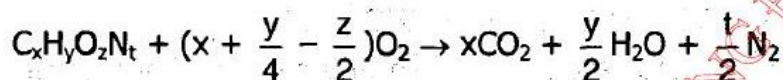
($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ là những số nguyên đơn giản nhất).

• Suy ra CTĐGN (hay còn gọi là công thức thực nghiệm hoặc công thức nguyên), dựa vào khối lượng mol $M_A \rightarrow$ CTPT.

$$(C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta)_n \rightarrow (12\alpha + 1\beta + 16\gamma + 14\delta)n = M_A$$

$\rightarrow n \rightarrow$ CTPT.

c) Phương pháp 3: Dựa vào khối lượng sản phẩm cháy



M (g)	44x	9y	14t
a (g)	m_{CO_2}	m_{H_2O}	m_{N_2}

$$\rightarrow \frac{M}{a} = \frac{44x}{m_{CO_2}} = \frac{9y}{m_{H_2O}} = \frac{14t}{m_{N_2}} \rightarrow x, y, t \text{ và thay vào phương trình}$$

$$M = 12x + y + 14t + 16z \rightarrow z \rightarrow \text{CTPT.}$$

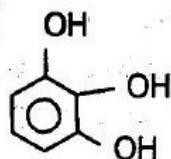
Một số chú ý khi xác định CTPT của hợp chất hữu cơ:

• Nếu để bài cho oxi hóa hoàn toàn một chất hữu cơ A bởi oxit đồng trong ống kín, sau phản ứng khối lượng ống đựng CuO giảm x gam $\rightarrow$ x là khối lượng oxi tham gia oxi hóa chất A.

• Nếu dẫn sản phẩm cháy qua hệ thống làm lạnh, khi đó hơi nước sẽ ngưng tụ $\rightarrow$ thể tích hỗn hợp sản phẩm giảm bằng thể tích hơi nước.

• Nếu sản phẩm cháy được dẫn qua dung dịch kiềm, sau khi hấp thụ xong, khối lượng bình đựng dung dịch kiềm tăng lên bao nhiêu gam thì đó là khối lượng của CO_2 và hơi nước (O_2 còn dư và N_2 nếu có đều không hấp thụ bởi dung dịch kiềm).

• O_2 bị hấp thụ bởi pyrogallol $C_6H_6O_3$:



(1, 2, 3 – trihidroxibenzen).

Pyrogallol do Scheele phát hiện năm 1786 và Braconot điều chế được từ năm 1818 là chất kết tinh, không màu, trở nên hơi xám khi tiếp xúc với ánh sáng hay không khí. Tan được trong nước, rượu, ete,... có ứng dụng nhiều trong lĩnh vực nhiếp ảnh, nhuộm da,... và đặc biệt là sự hấp thụ oxi trong phép phân tích khí.

• Nếu bài toán cho CO_2 phản ứng với dung dịch kiềm thì tùy theo tỉ lệ mol giữa CO_2 và kiềm mà muối được tạo thành là muối trung hòa hoặc muối axit hoặc cả hai.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

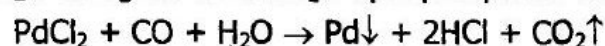
• Nếu đốt cháy chất hữu cơ, sau phản ứng thu được Na_2CO_3 , CO_2 , H_2O thì thành phần nguyên tố của chất hữu cơ gồm C, H, O, Na khi đó cần chú ý cách tính khối lượng cacbon trong chất hữu cơ:

$$m_C = 12 \cdot n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 12 \cdot n_{\text{CO}_2}$$

• Nếu đốt cháy chất hữu cơ thu được H_2O , CO_2 , HCl thì thành phần nguyên tố của chất hữu cơ gồm C, H, Cl, O và chú ý cách tính m_H trong chất hữu cơ:

$$m_H = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + 1 \cdot n_{\text{HCl}}$$

• Đốt cháy chất hữu cơ chỉ chứa C, H, O rồi cho sản phẩm cháy qua bình 1 đựng PdCl_2 dư, bình 2 đựng nước vôi dư thì điều đó có nghĩa là sản phẩm cháy gồm CO , CO_2 , H_2O trong đó CO và H_2O bị hấp thụ bởi PdCl_2 theo phản ứng:



Còn bình nước vôi hấp thụ cả CO_2 của phản ứng cháy và CO_2 sinh ra do CO tác dụng với PdCl_2 , khi đó cần lưu ý cách tính khối lượng cacbon:

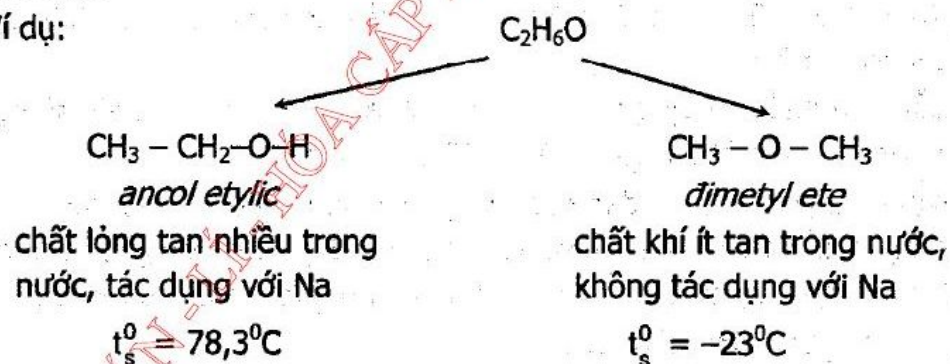
$$m_C = n_{\text{CO}} \cdot 12 + n_{\text{CO}_2} \cdot 12$$

7. Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ

7.1. Thuyết cấu tạo hóa học

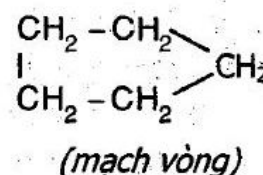
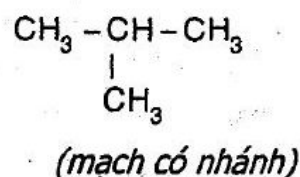
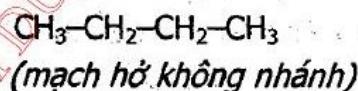
a) Trong phân tử hợp chất hữu cơ, các nguyên tử liên kết với nhau theo đúng hóa trị và theo một thứ tự nhất định. Thứ tự liên kết đó được gọi là cấu tạo hóa học. Sự thay đổi thứ tự liên kết đó, tức là sự thay đổi cấu tạo hóa học, sẽ tạo ra hợp chất khác.

Ví dụ:



b) Trong phân tử hợp chất hữu cơ, cacbon có hóa trị 4. Nguyên tử cacbon không những có thể liên kết với nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn liên kết với nhau tạo thành mạch cacbon (mạch vòng, mạch không vòng, mạch có nhánh, mạch không nhánh).

Ví dụ:



(mạch không vòng)

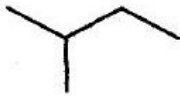
c) Tính chất của các chất phụ thuộc vào thành phần phân tử (bản chất, số lượng các nguyên tử) và cấu tạo hóa học (thứ tự liên kết các nguyên tử).

Ví dụ:

Khác về loại nguyên tử	CH ₄	$t_s^0 = -162^{\circ}\text{C}$	Không tan trong nước, bị cháy khi đốt với oxi.
	CCl ₄	$t_s^0 = 77,5^{\circ}\text{C}$	Không tan trong nước, không cháy khi đốt với oxi.
Cùng CTPT, khác về cấu tạo hóa học	CH ₃ -CH ₂ -OH	$t_s^0 = 78,3^{\circ}\text{C}$	Tan nhiều trong nước, tác dụng với natri.
	CH ₃ -O-CH ₃	$t_s^0 = -23^{\circ}\text{C}$	Tan ít trong nước, không tác dụng với natri.
Khác về CTPT, tương tự về cấu tạo hóa học	CH ₃ -CH ₂ -OH	$t_s^0 = 78,3^{\circ}\text{C}$	Tan nhiều trong nước, tác dụng với natri.
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	$t_s^0 = 97,2^{\circ}\text{C}$	Tan nhiều trong nước, tác dụng với natri.

7.2. Công thức cấu tạo (CTCT)

CTCT biểu diễn thứ tự và cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử. Người ta biểu diễn CTCT theo một trong ba loại sau đây:

CTCT khai triển	CTCT thu gọn	CTCT thu gọn nhất
<pre> H H H H H - C - C - C - C - H H C H H H H </pre>	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	
<pre> H H H H - C - C - C = C H H H H </pre>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	
<pre> H H H H - C - C - C - O - H H H H </pre>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	

7.3. Đồng đẳng

• Đồng đẳng là những chất có cấu tạo hóa học tương tự nhau do đó tính chất hóa học tương tự nhưng thành phần phân tử hơn kém nhau một số nhóm CH₂

Ví dụ: Đồng đẳng ankan CH₄, C₂H₆, C₃H₈, ..., C_nH_{2n+2}

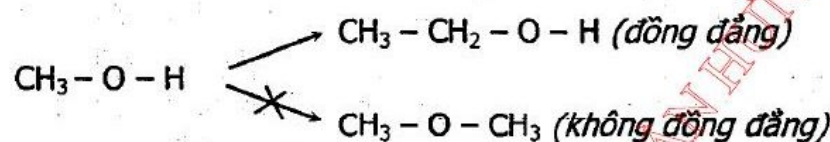
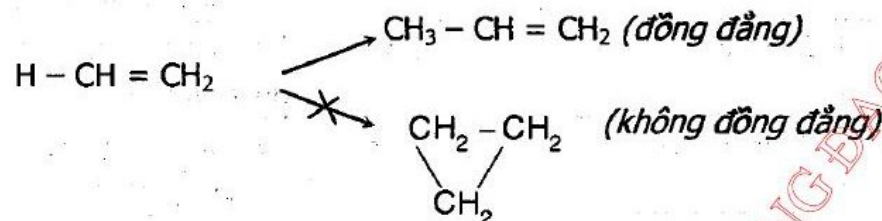
$$M = 16, 30, 44, \dots, (14n + 2)$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• Khối lượng mol các chất trong cùng dãy đồng đẳng lập thành cấp số cộng có công sai $d = 14$ (khối lượng nhóm CH_2).

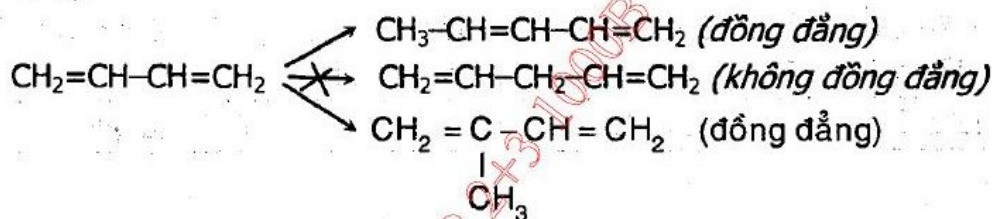
• Khái niệm đồng đẳng là rất rộng, ở trên mới chỉ giới hạn đồng đẳng metylen (nhóm CH_2). Như vậy, đồng đẳng được tạo ra do sự phân cắt liên kết để đưa nhóm CH_2 vào phân tử, khi đó cần lưu ý:

a) Liên kết bị cắt phải là liên kết đơn giữa cacbon với cacbon hoặc với nguyên tử khác. Ví dụ:



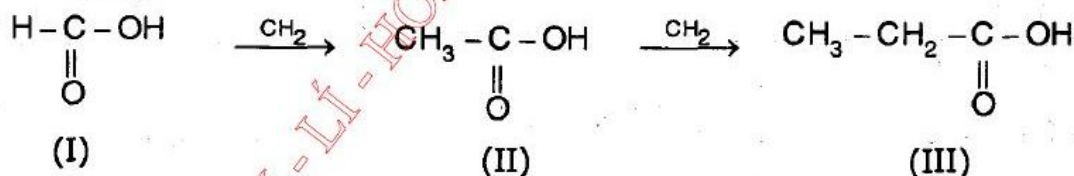
b) Không được cắt liên kết đơn trong hệ liên hợp (vi phạm tính liên hợp).

Ví dụ:



c) Nếu nguyên tử cacbon duy nhất có liên kết bị cắt lại là nguyên tử cacbon trong nhóm định chức thì sự tương tự về tính chất ít nhiều bị vi phạm.

Ví dụ:



(I), (II), (III) đều là đồng đẳng của nhau nhưng:

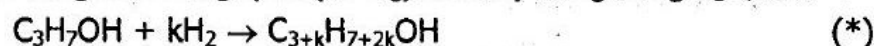
- (I) có tính axit mạnh gấp 10 lần (II, III).
- (I) có tính khử nhưng (II, III) không thể hiện.

d) Những chất đồng đẳng phải là những chất tương tự về mặt cấu tạo và phải tương tự về mặt cấu hình.

7.4. Phương pháp xác định công thức tổng quát của dãy đồng đẳng

a) Dựa vào định nghĩa: Phương pháp này được sử dụng khi biết bất kì một chất nào trong dãy đồng đẳng.

Ví dụ: Tìm công thức tổng quát (CTTQ) của dãy đồng đẳng $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$?

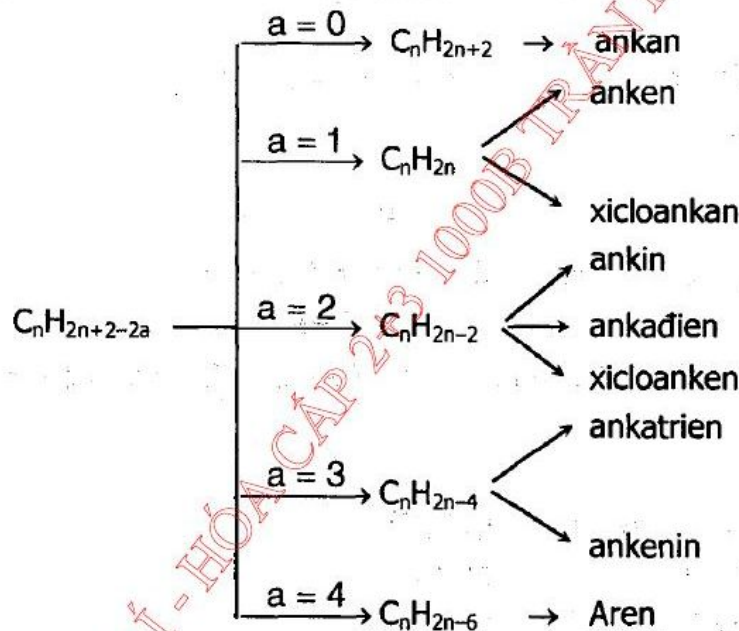


Đặt $n = 3 + k \rightarrow k = n - 3$ thay vào (*) thu được CTTQ: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

b) Dựa vào đặc điểm cấu tạo

Ví dụ: Xác định CTTQ của hiđrocacbon chứa a liên kết π và vòng (nếu có)?

- Gọi n là số nguyên tử C trong phân tử hiđrocacbon.
- Mỗi nguyên tử C có 4 electron hóa trị $\rightarrow$ số electron hóa trị của n nguyên tử C là 4n electron.
- Vì có n nguyên tử C nên có (n – 1) liên kết σ_{C-C} .
- Mỗi liên kết σ sử dụng 2 electron hóa trị $\rightarrow$ số electron đã sử dụng vào các liên kết σ_{C-C} là 2(n – 1) electron.
- Mỗi liên kết π_{C-C} cũng sử dụng 2 electron (khi phân tử đóng vòng cũng phải sử dụng 2 electron của 2 nguyên tử C, tương đương với việc tạo một liên kết) $\rightarrow$ a liên kết π và vòng (nếu có) sẽ sử dụng 2a electron hóa trị.
- Số electron hóa trị còn lại của các nguyên tử C dùng để liên kết với các nguyên tử H bằng: $4n - [2(n - 1) + 2a] = (2n + 2 - 2a)$ electron = số nguyên tử H $\rightarrow$ CTTQ của hiđrocacbon là $C_nH_{2n+2-2a}$ (a là tổng số liên kết π và vòng).

**7.5. Đồng phân:**

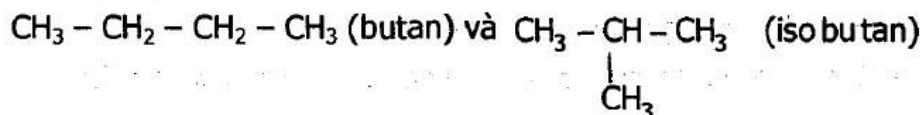
a) **Khái niệm:** Những hợp chất khác nhau nhưng có cùng công thức phân tử là những chất đồng phân.

b) Phân loại:

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

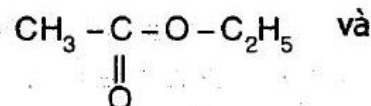
- **Đồng phân của mạch cacbon:** Xuất hiện do sự sắp xếp mạch cacbon khác nhau.

Ví dụ:

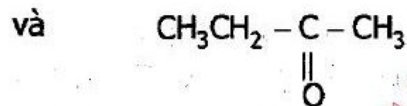


- **Đồng phân cách chia cắt mạch cacbon:** Xuất hiện do sự chia cắt mạch cacbon khác nhau.

Ví dụ:



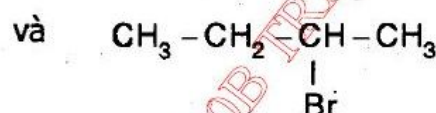
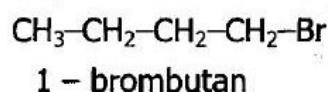
etyl axetat



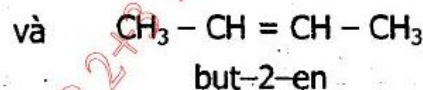
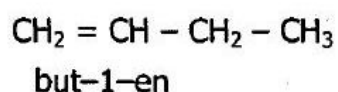
metyl propionat

- **Đồng phân vị trí:** Xuất hiện do sự khác nhau vị trí của nhóm chức (nối đôi, nối ba, nhóm thế) trong phân tử.

Ví dụ:

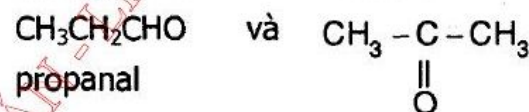
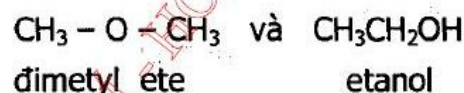


2-brombutan



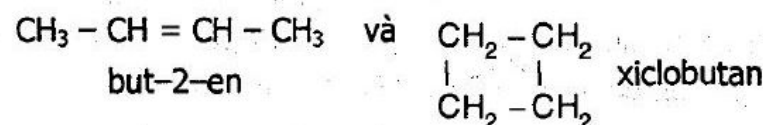
- **Đồng phân nhóm chức:** Xuất hiện do sự thay đổi cấu tạo nhóm chức trong phân tử.

Ví dụ:



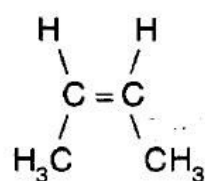
- **Đồng phân liên kết:** Xuất hiện do sự thay đổi liên kết giữa các nguyên tử với nhau.

Ví dụ:

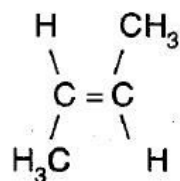


- **Đồng phân hình học:** là loại đồng phân lập thể gây nên bởi sự phân bố khác nhau của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở hai bên một bộ phận (cứng nhắc) như nối đôi, vòng no,...

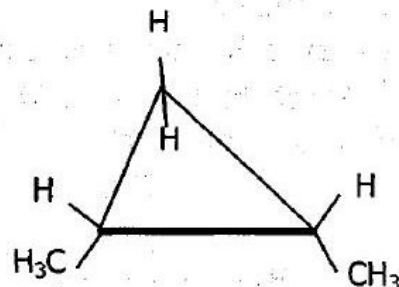
Ví dụ:



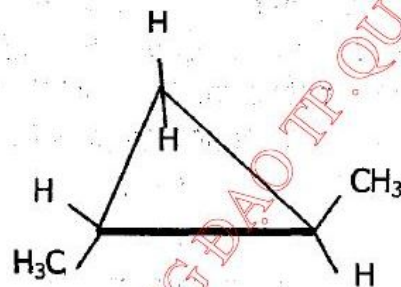
cis-but-2-en



trans-but-2-en



cis-1,2-dimetyl xiclopropan

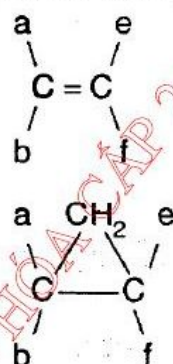


trans-1,2-dimetyl xiclopropan

Điều kiện xuất hiện đồng phân hình học:

– Điều kiện cần: phân tử phải có liên kết đôi (một liên kết đôi hay hệ thống một số liên kết đôi) hoặc vòng no (thường là vòng nhỏ), coi đó là bộ phận “cứng nhắc” cản trở sự quay tự do của nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) ở bộ phận đó.

– Điều kiện đủ: ở mỗi nguyên tử cacbon của liên kết đôi và ở ít nhất hai nguyên tử cacbon của vòng no phải có hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau.



Điều kiện $\begin{cases} a \neq b \\ e \neq f \end{cases}$

Giả sử xét độ hơn cấp tương đối ta thấy $a > b$ và $e > f$, khi đó:

+ Nếu a, e cùng phía nối đôi (hoặc mặt phẳng vòng no) ta có đồng phân cis – (hay Z – tiếng Đức là Zusammen có nghĩa “cùng”).

+ Nếu a, e khác phía ta có đồng phân trans – (hay E – tiếng Đức là Entgegen có nghĩa là “đối”).

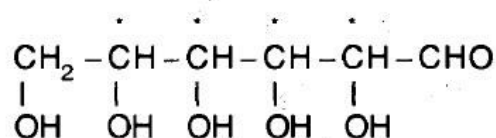
• **Đồng phân quang học:** là những đồng phân chỉ khác nhau về sự phân bố các nhóm nguyên tử xung quanh phần bất đối xứng của nguyên tử, phổ biến nhất là xung quanh nguyên tử cacbon bất đối, kí hiệu là C^* . Đó là nguyên tử liên kết với 4 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau C^*abcd ($a \neq b \neq c \neq d$). Các đồng phân này có tính chất lí – hóa tương tự chỉ khác nhau độ quay cực riêng $[\alpha]$ và hoạt tính sinh học.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

– Nếu một phân tử có n nguyên tử cacbon bất đối thì sẽ có 2^n đồng phân quang học.

Ví dụ:

Glucozơ



Có 4 nguyên tử C^* $\rightarrow$ có $2^4 = 16$ đồng phân quang học.

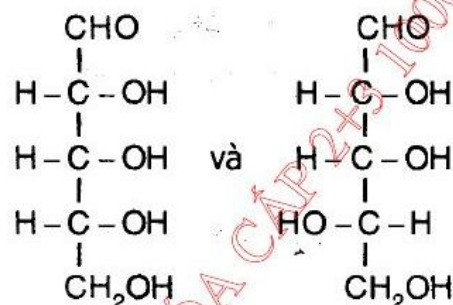
– Hai đồng phân quang học mà đồng phân này là ảnh của đồng phân kia qua gương phẳng thì được gọi là *hai chất đối quang* hay *hai đồng phân quang học đối quang*, hoặc ngắn gọn là *hai đối quang*, tức là 2 *enantiomer*.

Ví dụ:



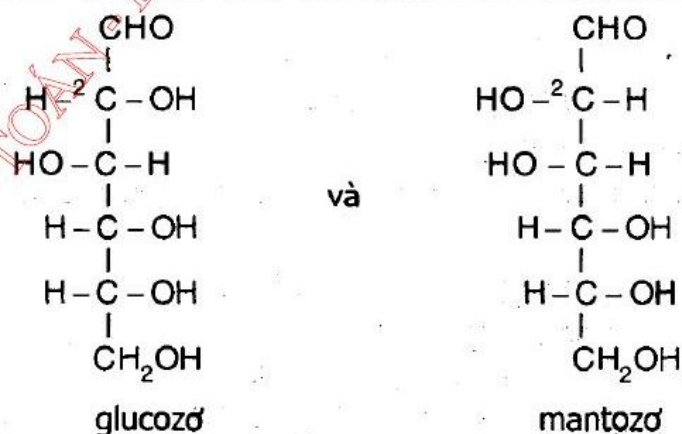
– Hai đồng phân quang học không phải là ảnh và vật của nhau qua gương phẳng thì được gọi là *hai chất không đối quang* hay *hai đồng phân quang học không đối quang*, hay hai đồng phân *đĩa*, tức là 2 *diastereoisomer*.

Ví dụ:



– Hai đồng phân quang học chỉ khác nhau cấu hình ở một nguyên tử cacbon bất đối gọi là 2 *epimer*.

Ví dụ: Glucozơ và matozơ chỉ khác nhau cấu hình ở cacbon số 2, chúng là 2 *epimer*:

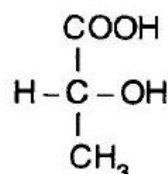


– Khi phân tử glucozơ tạo ra dạng mạch vòng thì nguyên tử cacbon C_1 trở thành cacbon bất đối, xuất hiện 2 đồng phân α và β gọi là 2 *anomer*.

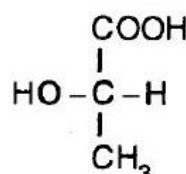
Danh pháp cấu hình**+ Danh pháp D, L**

Khi biểu diễn các đồng phân quang học ta để mạch cacbon theo chiều thẳng đứng, nhóm chức nguyên tử cacbon có số oxi hóa cao nhất quay lên phía trên. Khi đó nếu nhóm -OH của nguyên tử cacbon bất đối, với số thứ tự cao nhất ở về phía bên phải gọi là đồng phân D-, ở về phía bên trái gọi là đồng phân L-.

Ví dụ:



và

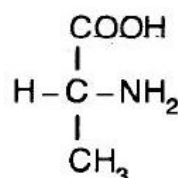


axit D-lactic

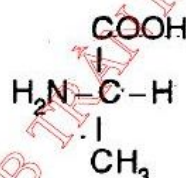
axit L-lactic

Đối với các α - aminoaxit thì nếu nhóm NH_2 ở phía phải ta có đồng phân D- và ở phía trái ta có đồng phân L-.

Ví dụ:

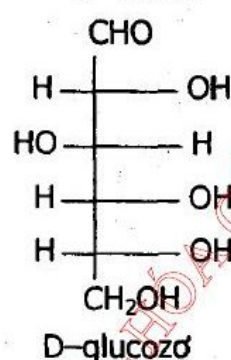


và

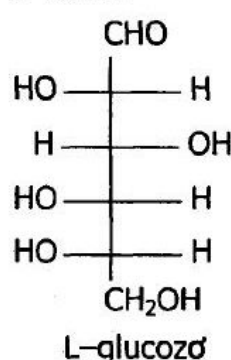


D-alanin

L-alanin



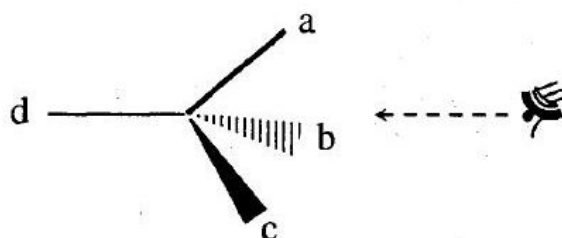
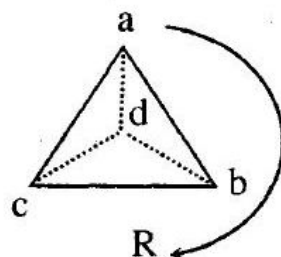
D-glucosơ

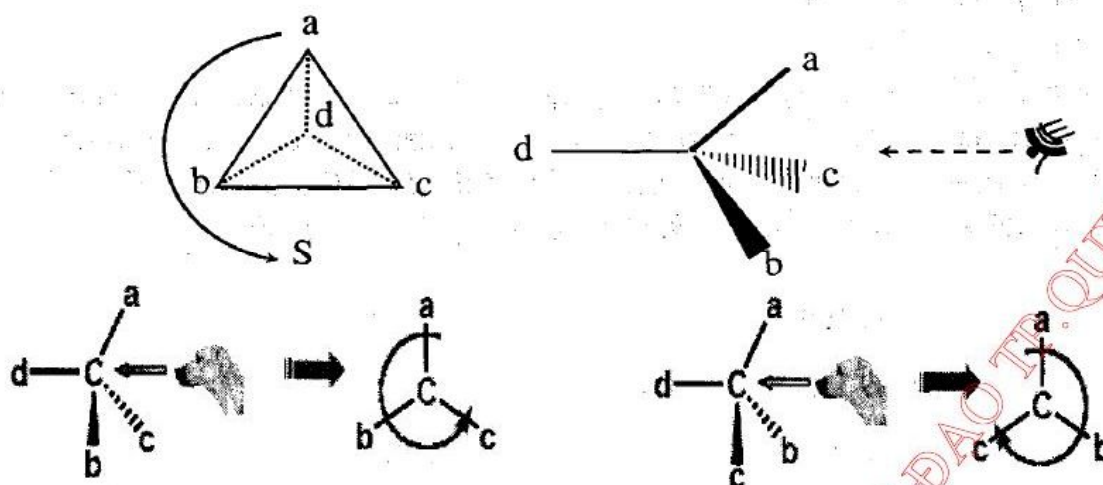


L-glucosơ

+ Danh pháp R, S

Theo công thức phối cảnh với phân tử Cabcd có độ hơn cấp $a > b > c > d$. Đặt phân tử sao cho d ở xa người quan sát nhất, khi đó thứ tự giảm dần độ hơn cấp của ba nhóm thế còn lại theo chiều kim đồng hồ ta có cấu hình R (Rectus, tiếng Latinh nghĩa là bên phải), ngược chiều kim đồng hồ là cấu hình S (Sinister, tiếng Latinh nghĩa là bên trái).

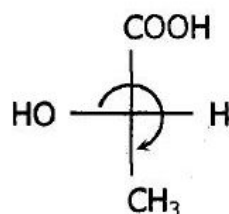




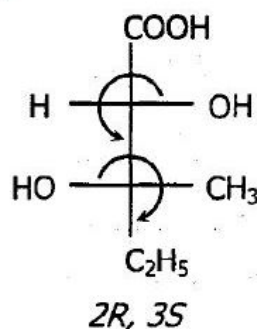
Theo công thức chiếu Fischer cấu hình R, S được xác định như sau:

- Nếu nhóm thế nhỏ nhất nằm trên đường ngang, thì thứ tự giảm dần độ hơn cấp của các nhóm thế còn lại theo chiều kim đồng hồ là cấu hình S và ngược lại là cấu hình R.
- Nếu nhóm thế nhỏ nhất nằm trên đường thẳng đứng, thì thứ tự giảm dần độ hơn cấp các nhóm còn lại theo chiều kim đồng hồ là cấu hình R và ngược lại là cấu hình S.

Ví dụ:



Cấu hình S



2R, 3S

7.6. Cách viết các đồng phân cấu tạo và đồng phân hình học

Trong chương trình phổ thông, chỉ giới hạn xét các đồng phân cấu tạo và đồng phân hình học. Để viết đầy đủ các đồng phân ta thực hiện các bước sau:

Bước 1. Xác định độ bất bão hòa bằng tổng số liên kết π và số vòng của phân tử $C_xH_yO_zN_tX_v$ (X – halogen) theo công thức:

$$a = \frac{2x + 2 - (y + v) + t}{2}$$

Bước 2. Xác định các đồng phân cần viết theo yêu cầu đề bài:

- Hợp chất hữu cơ thuộc dãy đồng đẳng nào?
- Mạch hở hay mạch vòng?

→ Dựa vào giá trị của a và số lượng các nguyên tố có mặt trong phân tử để phân loại đồng phân có thể có.

Bước 3. Viết các dạng mạch cacbon (bộ khung cacbon) bao gồm: mạch không nhánh, một nhánh, hai nhánh, ... và mạch vòng (viết mạch vòng lớn nhất ứng với số nguyên tử cacbon có thể tạo vòng).

Bước 4. Đặt các nối đôi, nối ba, nhóm thế, nhóm chức vào vị trí đầu mạch. Di chuyển các nối đôi, nối ba, nhóm thế, nhóm chức trên các mạch đó. Đối với mạch vòng ta thu nhỏ vòng bằng cách bớt dần số cạnh và bổ sung mạch nhánh (chú ý vòng nhỏ nhất có 3 nguyên tử cacbon).

Bước 5. Viết các đồng phân hình học đối với những chất có nối đôi nằm ở trong mạch và nguyên tử cacbon nối đôi liên kết với các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau.

Khi viết các đồng phân cần lưu ý:

- Không có công thức xác định số lượng đồng phân, tùy từng chất mà có số lượng đồng phân khác nhau.
- Phải đảm bảo đúng hóa trị của các nguyên tố.
- Viết đồng phân theo yêu cầu đề bài (mạch hở, mạch vòng, không gian, dạng bền hoặc tất cả có thể có).
- Loại bỏ các đồng phân trùng nhau (do sự đối xứng mạch cacbon) và các đồng phân không bền tự chuyển về các dạng khác bền hơn.

Ví dụ: Viết các đồng phân của C_3H_6O

$$\text{Tính } a = \frac{2.3 + 2 - 6}{2} = 1$$

Vì $a = 1$ và chỉ có 1 nguyên tử O trong phân tử nên sẽ có các loại đồng phân sau đây:

a) Đồng phân ancol không no đơn chức:

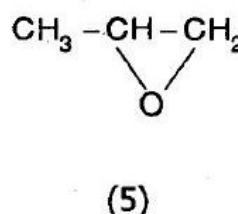
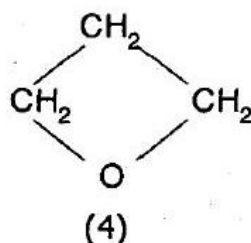


b) Ancol vòng no đơn chức:



c) Ete không no: $CH_2 = CH - O - CH_3 \quad (3)$

d) Ete vòng no:

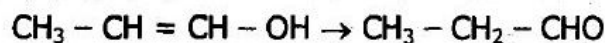


e) Andehit no đơn chức: $CH_3 - CH_2 - CHO \quad (6)$

f) Xeton no đơn chức:



Chú ý: Ancol không no có nhóm OH liên kết với cacbon nối đôi rất kém bền dễ chuyển thành dạng bền andehit hoặc axeton:



7.7. Cấu tạo, cấu hình, cấu dạng và cấu trúc hợp chất hữu cơ

a) **Cấu tạo:** Cấu tạo hóa học cho biết thành phần nguyên tử của phân tử, trật tự liên kết và các kiểu liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong phân tử. Sự khác nhau về cấu tạo hóa học làm xuất hiện *đồng phân cấu tạo*.

b) **Cấu hình:** Ngoài ý nghĩa về cấu tạo hóa học, cấu hình còn cho biết sự phân bố của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong không gian xung quanh một trung tâm hay hệ trung tâm nhất định nào đó. Sự khác nhau về cấu hình phân tử dẫn đến hiện tượng *đồng phân cấu hình* còn gọi là *đồng phân lập thể* bao gồm *đồng phân hình học* và *đồng phân quang học*.

c) **Cấu dạng:** Là những cấu trúc không gian sinh ra do sự quay một nhóm nguyên tử này đối với một nhóm nguyên tử khác xung quanh liên kết đơn giữa chúng mà không làm đứt liên kết đó.

Một phân tử đơn giản như etan C_2H_6 cũng có vô vàn cấu dạng khác nhau nhưng chỉ có một cấu dạng bền. Có thể coi những cấu dạng bền của một chất là *đồng phân cấu dạng* của nhau, mặc dầu nhiều khi ta không thể tách riêng chúng ra vì chúng luôn luôn chuyển hóa lẫn nhau theo một cân bằng.

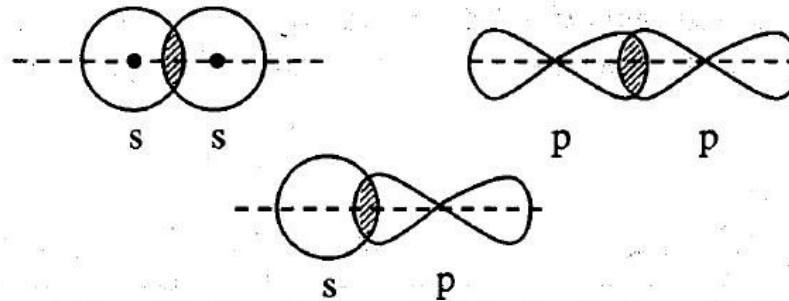
d) **Cấu trúc:** Là khái niệm tổng quát bao trùm cả cấu tạo, cấu hình, cấu dạng và cả cấu trúc electron,... Xét cấu trúc của phân tử là xét một vài hay tất cả các yếu tố nói trên.

8. Các kiểu liên kết trong hóa hữu cơ

8.1. Liên kết cộng hóa trị

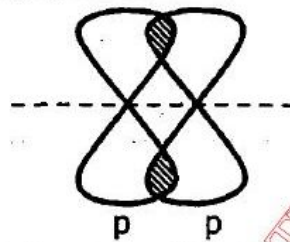
Liên kết cộng hóa trị được hình thành bằng sự xen phủ cực đại các obitan nguyên tử (AO) tạo nên obitan phân tử (MO) xung quanh cho cả hai nguyên tử tham gia liên kết. Loại liên kết này rất quan trọng và phổ biến nhất trong hợp chất hữu cơ.

a) **Liên kết sigma (σ):** Liên kết σ được hình thành do sự xen phủ "đầu với đầu" (*head-to-head*) của 2AO tạo nên MO có trục đối xứng trùng với trục nối hai hạt nhân nguyên tử:



Liên kết σ tương đối bền. Hai nguyên tử nối với nhau chỉ bằng liên kết σ thôi thì có khả năng quay quanh trục liên kết mà không làm mất sự xen phủ (ví dụ $\text{H}-\text{H}$, CH_3-CH_3 , ...) do đó xuất hiện *đồng phân cấu dạng* ở hợp chất hữu cơ.

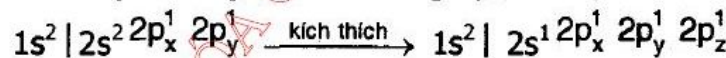
b) **Liên kết pi (π):** Liên kết π được hình thành do sự xen phủ "bên với bên" (*side-to-side*) của hai AO_p cạnh nhau và có trục song song với nhau tạo nên MO_π nằm ở hai bên trục nối hai hạt nhân nguyên tử:



So với liên kết σ thì liên kết π kém bền. Hai nguyên tử nối với nhau bằng một liên kết π (và một liên kết σ) không thể quay tự do quanh trục nối hai hạt nhân được vì như thế sẽ vi phạm sự xen phủ cực đại của hai AO do đó xuất hiện *đồng phân hình học* ở các hợp chất có nối đôi.

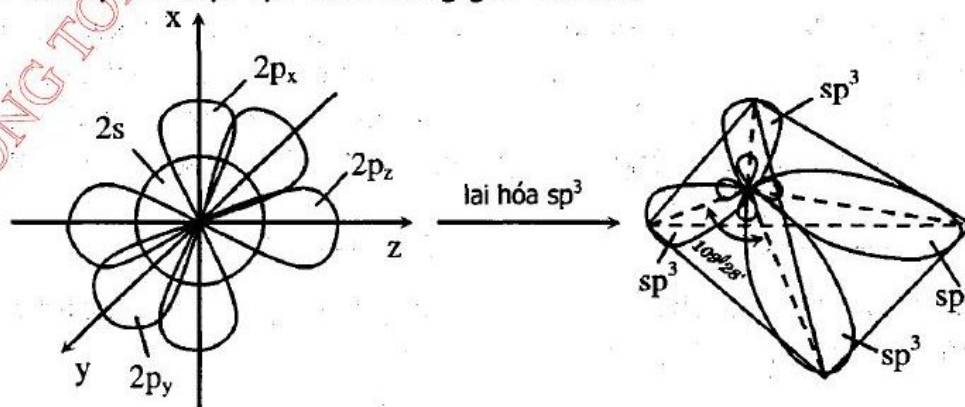
8.2. Sự lai hóa obitan

Để giải thích hóa trị 4 của carbon, người ta cho rằng ở trạng thái kích thích, một electron 2s chuyển sang một AO trống $2p_z$:



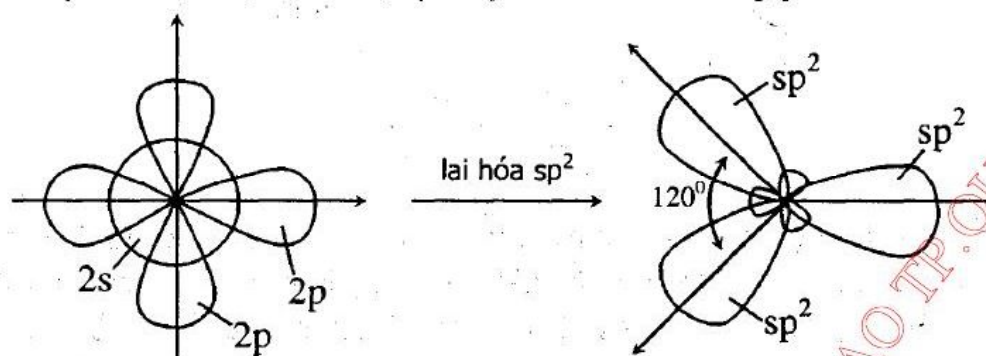
Khi đó xảy ra sự tổ hợp obitan so với một số obitan 2p để tạo ra các *obitan lai hóa* có năng lượng được xem là tương đương nhau. Sự tổ hợp như vậy gọi là sự *lai hóa obitan*. Có 3 kiểu lai hóa:

a) **Lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện):** Một AO_s và 3AO_p tổ hợp với nhau tạo thành 4AO lai hóa sp^3 có trục tạo nên những góc $109^\circ 28'$.

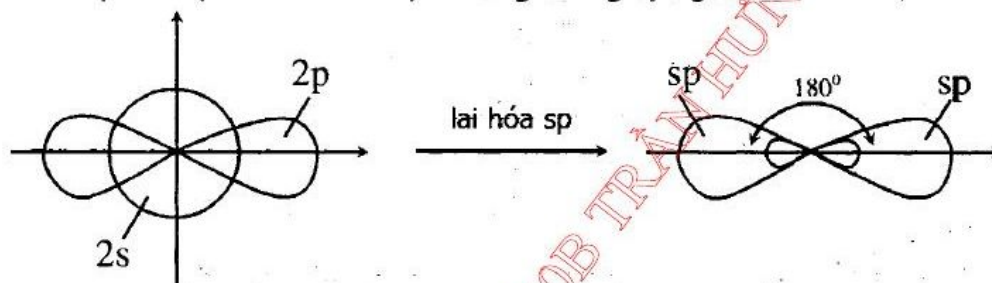


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

b) Lai hóa sp^2 (lai hóa tam giác): Một AO_s và $2AO_p$ tổ hợp với nhau tạo thành $3AO$ lai hóa sp^2 có trục nằm trên mặt phẳng hình thành những góc 120° :



c) Lai hóa sp (lai hóa đường thẳng): Một AO_s tổ hợp với một AO_p tạo nên 2 obitan lai hóa sp có trục nằm trên một đường thẳng tạo góc 180° .



Chú ý: Tỷ lệ % AO_s trong obitan lai hóa càng cao thì độ âm điện của cacbon càng lớn ($C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$) do đó độ dài liên kết của nguyên tử C trong phân tử hữu cơ càng giảm:

sp^3	sp^2	sp
$C - C$	$C = C$	$C \equiv C$
$1,54 \text{ \AA}$	$1,34 \text{ \AA}$	$1,20 \text{ \AA}$
$C - H$	$C - H$	$C - H$
$1,09 \text{ \AA}$	$1,07 \text{ \AA}$	$1,05 \text{ \AA}$

8.3. Sự phân cực của liên kết – Momen lưỡng cực

a) Sự phân cực liên kết σ

• Khi hai nguyên tử hoàn toàn đồng nhất liên kết σ với nhau, liên kết đó không phân cực (chẳng hạn $H-H$, $Cl-Cl$, H_3C-CH_3 , ...). Ngược lại, nếu hai nguyên tử không đồng nhất và có độ âm điện khác nhau thì liên kết sẽ phân cực về phía độ âm điện lớn hơn, làm xuất hiện lưỡng cực một đầu âm (δ^-) và một đầu dương (δ^+).



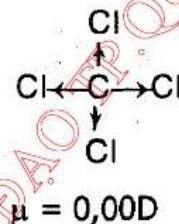
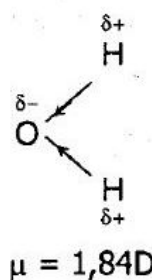
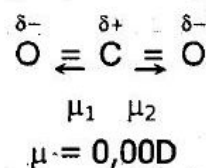
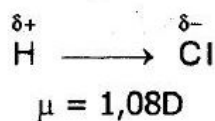
• Mức độ phân cực của phân tử được đánh giá bằng momen lưỡng cực μ (= khoảng cách $\times$ điện tích) với công thức: $\mu = \delta \cdot d$

Trong đó: δ là điện tích cực dương hay âm (coulomb); d là khoảng cách trọng tâm giữa hai điện tích dương hay âm (met).

Đơn vị SI của μ là coulomb.met nhưng thường được chuyển thành Debye (D): $1D = 3,336 \cdot 10^{-30}$ coulomb.met (C.m).

• Momen lưỡng cực là đại lượng vectơ có chiều từ điện tích dương đến điện tích âm. μ càng lớn chứng tỏ sự phân cực càng mạnh.

Ví dụ: Momen lưỡng cực của một số phân tử chất:

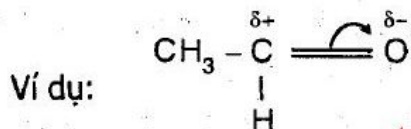


• Để mô tả sự phân cực của liên kết σ người ta thay nét gạch liên kết bằng nét gạch dạng mũi tên ($\longrightarrow$).

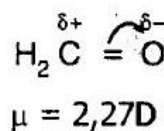
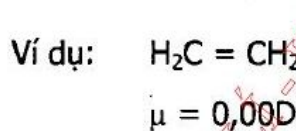
b) Sự phân cực liên kết π

• Liên kết π giữa hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đồng nhất, ví dụ $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$, thường không phân cực. Ngược lại, liên kết π giữa 2 nguyên tử không đồng nhất có độ âm điện khác nhau lại luôn phân cực về phía có độ âm điện lớn hơn.

• Người ta biểu diễn sự phân cực của liên kết π bằng mũi tên cong.



• Liên kết π thường phân cực hơn liên kết σ . Sự phân cực của liên kết π cũng được đánh giá một cách định lượng bằng momen lưỡng cực.

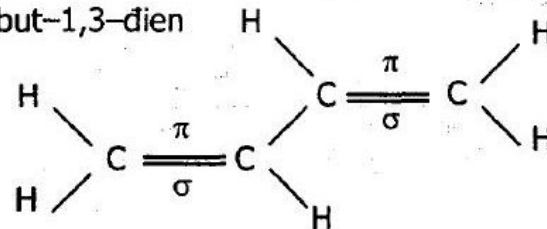


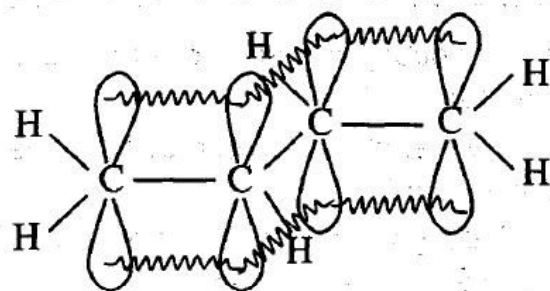
8.4. Sự liên hợp

a) Sự liên hợp $\pi - \pi$

• Khi trong phân tử có hai (hoặc nhiều) liên kết π ở cách nhau bằng một liên kết đơn σ (hệ liên hợp), các AO_p có thể xen phủ nhau không những tạo thành hai MO_π riêng lẻ mà còn tạo thành MO_π chung giải tỏa cho toàn bộ phân tử.

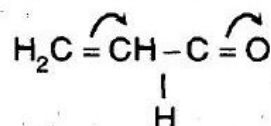
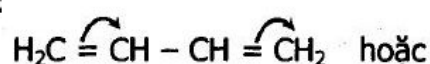
Ví dụ: Phân tử but-1,3-đien



Hệ liên kết π giải tỏa

• Hệ liên kết π giải tỏa như trên được gọi là hệ liên hợp π - π . Để mô tả sự liên hợp π - π ta có thể dùng các mũi tên cong.

Ví dụ:



(không biểu diễn ngược lại vì oxi có độ âm điện lớn hơn cacbon).



hoặc

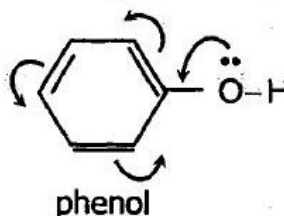
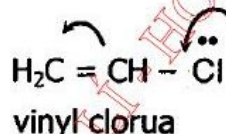


b) Sự liên hợp p - π

• Khi một nguyên tử mang cặp electron chưa liên kết (kí hiệu là p – viết tắt của pair) nối với một nguyên tử chứa liên kết π ta cũng thấy hiện tượng liên hợp tương tự như trên. Và được gọi là sự liên hợp p - π .

• Để mô tả sự liên hợp p - π ta dùng mũi tên cong theo chiều từ cặp electron p đến liên kết π .

Ví dụ:

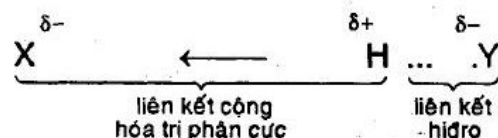


8.5. Một số liên kết yếu và tương tác yếu

a) Liên kết hiđro

Liên kết hiđro (biểu thị bằng 3 dấu chấm thẳng hàng) được hình thành giữa nhóm

δ^- X $\xleftarrow{\delta^+}$ H phân cực và nguyên tử Y chứa cặp electron tự do nhờ tương tác tĩnh điện yếu ($\approx 10 \div 40 \text{ kJ/mol}$). Sơ đồ:

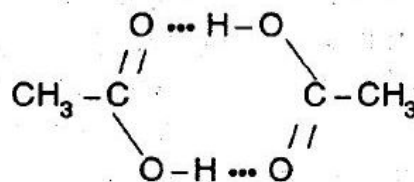


Ở đây X cũng như Y là những nguyên tử có độ âm điện lớn, thường là O, N, F,... Liên kết cộng hóa trị X – H càng phân cực và khả năng nhường cặp electron tự do của Y càng lớn thì liên kết hydro càng bền vững.

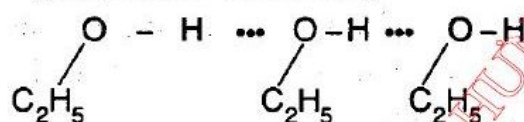
Có 2 loại liên kết hydro thường gặp:

• **Liên kết hydro liên phân tử:** Đó là trường hợp X – H và Y thuộc hai phân tử riêng rẽ (có thể giống nhau hoặc khác nhau).

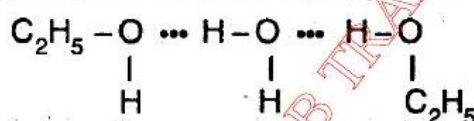
Ví dụ:



(hai phân tử axit axetic)



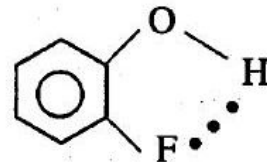
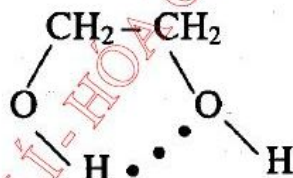
(các phân tử ancol etylic)



(phân tử ancol etylic và nước)

• **Liên kết hydro nội phân tử:** Đó là liên kết giữa X – H và Y của cùng một phân tử. Khi đó thường tạo ra vòng 5, 6 hoặc 7 cạnh. Liên kết hydro nội phân tử thường bền hơn liên kết hydro liên phân tử. Do đó, nếu trong một phân tử đã tạo được liên kết hydro nội phân tử thì chúng không tham gia vào việc tạo liên kết hydro liên phân tử nữa.

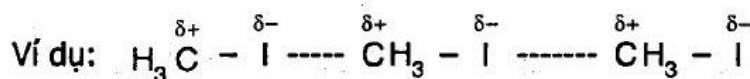
Ví dụ:



Nhận xét: Liên kết hydro là liên kết yếu, nhưng lại gây ảnh hưởng lớn tới nhiều tính chất vật lý (t_s^0 , độ tan trong nước, ...) và cả tính chất hóa học (tính axit của nhiều hợp chất hữu cơ).

b) **Lực hút giữa các phân tử (Lực Van der Waals)**

• **Lực định hướng** là lực tương tác phát sinh giữa các phân tử phân cực. Những phân tử này được sắp xếp có trật tự cực đối cực (đầu dương đối diện với đầu âm) sao cho có lợi nhất về mặt năng lượng.



• **Lực cảm ứng** là lực tương tác phát sinh giữa các phân tử phân cực và không phân cực nhờ tạo ra lưỡng cực cảm ứng do hiện tượng phân cực cảm ứng gây nên.

Ví dụ:



• **Lực phân tán London**, một trong các dạng chủ yếu của lực hút Van der Waals, xuất hiện giữa các phân tử phân cực hoặc không phân cực. Trong phân tử dù là phân cực hay không, các electron chuyển động không ngừng quanh hạt nhân, còn hạt nhân thì thường xuyên dao động quanh vị trí cân bằng. Vì vậy sự phân bố điện tích dương và âm trong phân tử nhất thời lệch ra khỏi vị trí cân bằng, đủ để xuất hiện các lưỡng cực tạm thời trong giây lát, rồi lại xuất hiện các lưỡng cực tạm thời khác. Kết quả trên bề mặt các phân tử luôn có các lưỡng cực tạm thời giúp chúng hút nhau. Lực hút này phụ thuộc vào bề mặt tiếp xúc giữa hai phân tử, nên có thể coi như tỉ lệ với diện tích bề mặt của phân tử: *diện tích bề mặt phân tử càng lớn thì lực hút Van der Waals càng mạnh*.

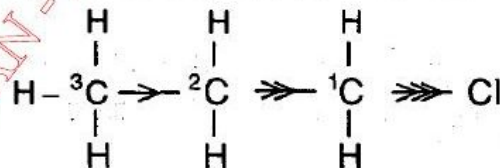
Lực hút Van der Waals cũng thuộc loại tương tác yếu (khoảng $10 \div 40 \text{ kJ/mol}$) và gây ảnh hưởng đến nhiệt độ sôi và tính tan trong nước tương tự như liên kết hidro.

9. Hiệu ứng cấu trúc

Hiệu ứng (do tương tác giữa các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong phân tử) làm ảnh hưởng đến sự tăng giảm độ phân cực của liên kết hoặc mật độ electron trên nguyên tử, tạo ra phân tử có tính chất hóa học đặc biệt hoặc làm thay đổi khả năng phản ứng.

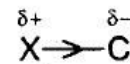
1.9.1. Hiệu ứng cảm ứng

• Khi thay thế một nguyên tử H trong $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ($\mu = 0$) bằng nguyên tử Cl ta được ${}^3\text{CH}_3 - {}^2\text{CH}_2 - {}^1\text{CH}_2 - \text{Cl}$ ($\mu = 1,8\text{D}$). Liên kết ${}^1\text{C} - \text{Cl}$ bị phân cực về phía Cl (độ âm điện lớn hơn) làm xuất hiện điện tích δ^- ở Cl và δ^+ nên ${}^1\text{C}$ làm cho liên kết ${}^2\text{C} - {}^1\text{C}$ phân cực tùy theo ở mức độ yếu hơn và đến lượt ${}^2\text{C}$ lại làm cho liên kết ${}^3\text{C} - {}^2\text{C}$ cũng phân cực với mức độ còn yếu hơn nữa:



• Sự phân cực lan truyền theo dọc trục các liên kết σ như vậy gọi là sự phân cực cảm ứng hay là hiệu ứng cảm ứng, kí hiệu bằng chữ I (Inductive effect).

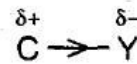
• Nếu coi như liên kết C – H không phân cực và H không có hiệu ứng cảm ứng ($I = 0$) thì Cl đã gây nên hiệu ứng cảm ứng bằng cách hút electron về phía nó, gọi là **hiệu ứng cảm ứng âm**, kí hiệu $-I$. Ngược lại, những nhóm nguyên tử gây nên hiệu ứng cảm ứng bằng cách đẩy electron, gọi là **hiệu ứng cảm ứng dương**, kí hiệu $+I$. Ta có:



nhóm +I

(-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, ...) (chuẩn)

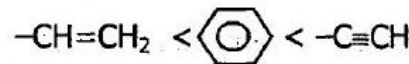
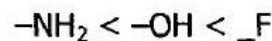
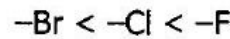
I = 0



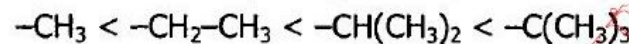
nhóm -I

(-Cl, -F, -NO₂, ...)

- Hiệu ứng cảm ứng có đặc điểm là giảm rất nhanh khi mạch cacbon kéo dài.
- Hiệu ứng -I có độ mạnh tăng theo độ âm điện của nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử gây nên hiệu ứng đó:

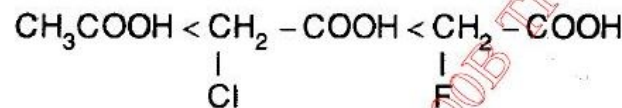


- Hiệu ứng +I của nhóm ankyt tăng theo bậc của ankyt:



- Hiệu ứng cảm ứng I dùng để giải thích và so sánh tính axit hay tính bazơ của các chất hữu cơ hoặc dùng giải thích cơ chế phản ứng.

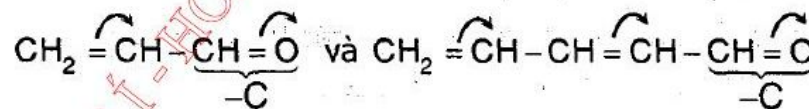
Ví dụ: Tính axit tăng dần theo dãy



1.9.2. Hiệu ứng liên hợp

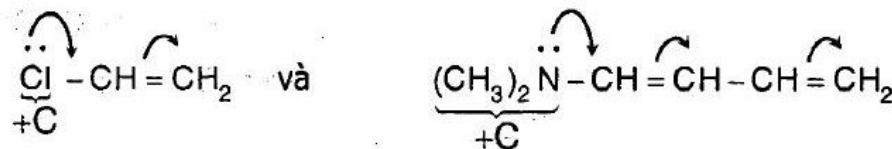
- Trong hệ liên hợp π - π nếu có nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hút electron về phía nó (do độ âm điện lớn) các liên kết π trong hệ đó sẽ phân cực theo chiều nhất định được biểu thị bằng mũi tên cong. Sự phân cực đó được gọi là *hiệu ứng liên hợp âm*, kí hiệu -C (Conjugative effect) và nhóm hút electron đó gây hiệu ứng liên hợp âm.

Ví dụ:



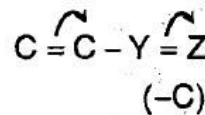
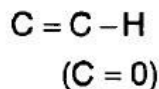
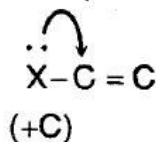
- Trong hệ liên hợp p- π thì nguyên tử hay nhóm nguyên tử chứa cặp electron p luôn luôn đẩy cặp electron đó về phía liên kết π của hệ liên hợp. Ta nói rằng nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đó gây *hiệu ứng liên hợp dương*, kí hiệu +C.

Ví dụ:



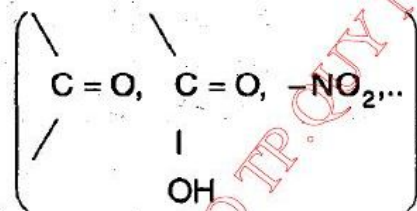
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Có thể phân loại hiệu ứng liên hợp như sau:

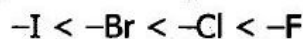


(-Cl, -F, -OH, -NH₂,)

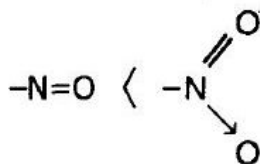
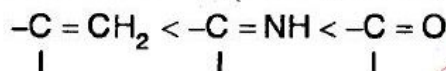
(chuẩn)



- Hiệu ứng +C của X giảm theo chiều tăng của kích thước nguyên tử (kích thước orbital chứa cặp electron p) và giảm theo chiều tăng của độ âm điện nếu kích thước nguyên tử như nhau:



- Hiệu ứng -C của nhóm -Y = Z tăng theo độ phân cực của nhóm đó:

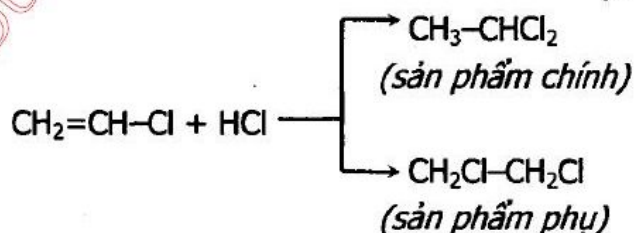
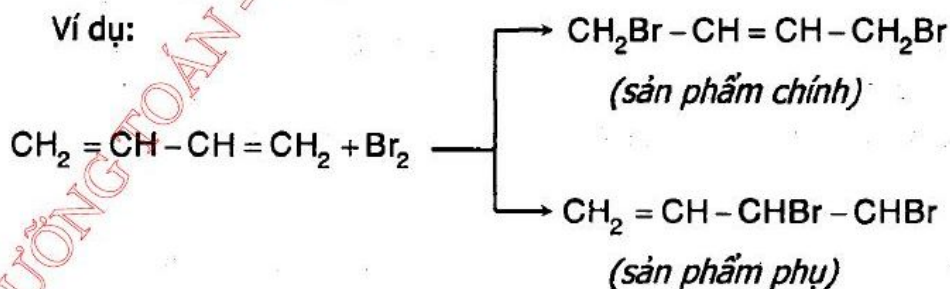


- Khác với hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp chỉ biến đổi tương đối ít khi mạch liên hợp kéo dài và luôn có ảnh hưởng lớn hơn hiệu ứng cảm ứng (vì liên kết π kém bền hơn σ) nếu cùng một tác nhân gây hiệu ứng.

- Hiệu ứng liên hợp dùng để:

- So sánh và giải thích tính axit, bazơ.
- Giải thích cơ chế phản ứng cộng theo quy tắc Maccopnhicop.
- Định hướng phản ứng thế trên nhân benzen.

Ví dụ:



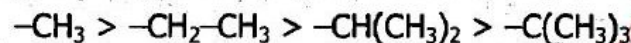
1.9.3. Hiệu ứng siêu liên hợp

• Khi ở vị trí α đối với nguyên tử cacbon không no có các liên kết $C_{\alpha}-H$ thì xuất hiện sự liên hợp giữa $C_{\alpha}-H$ với $C=C$. Người ta nói rằng nhóm $-CH_3$ đã gây *hiệu ứng siêu liên hợp dương*, kí hiệu là $+H$ (Hyperconjugative effect). Hiệu ứng này biểu diễn bằng mũi tên cong cắt ngang qua liên kết $C_{\alpha}-H$.

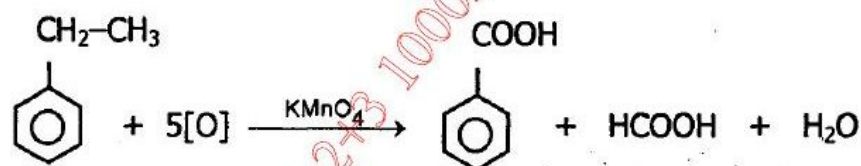
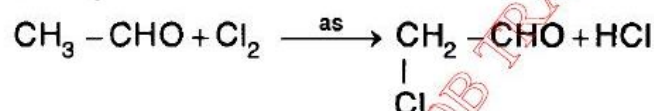
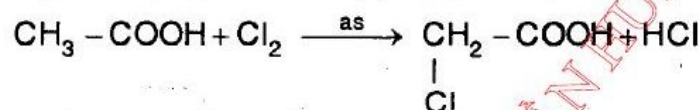
Ví dụ:



• Hiệu ứng $+H$ sẽ yếu đi khi giảm số liên kết $C_{\alpha}-H$

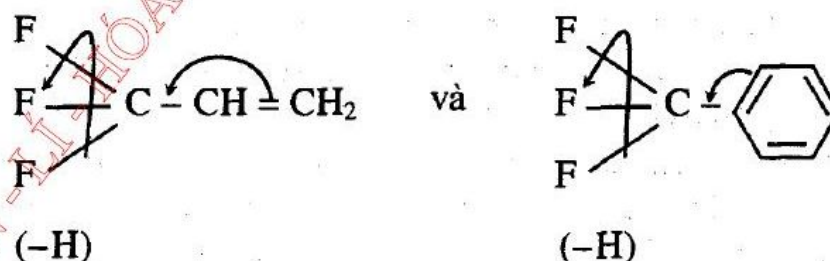


Ví dụ: Sự linh động của H ở C_{α} (Csp^3) do hiệu ứng siêu liên hợp:



• Khi ở vị trí α đối với nguyên tử cacbon có các liên kết $C_{\alpha}-F$ thì nhánh $-CF_3$ sẽ gây *hiệu ứng siêu liên hợp âm*, kí hiệu $-H$.

Ví dụ:

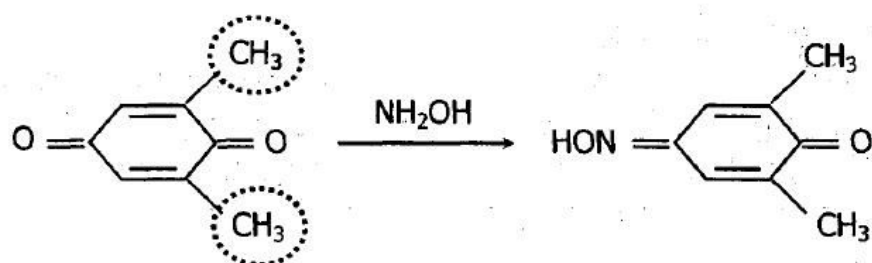


1.9.4. Hiệu ứng không gian

Loại hiệu ứng do kích thước của các nhóm nguyên tử gây nên được gọi là hiệu ứng không gian, kí hiệu là S (Steric effect).

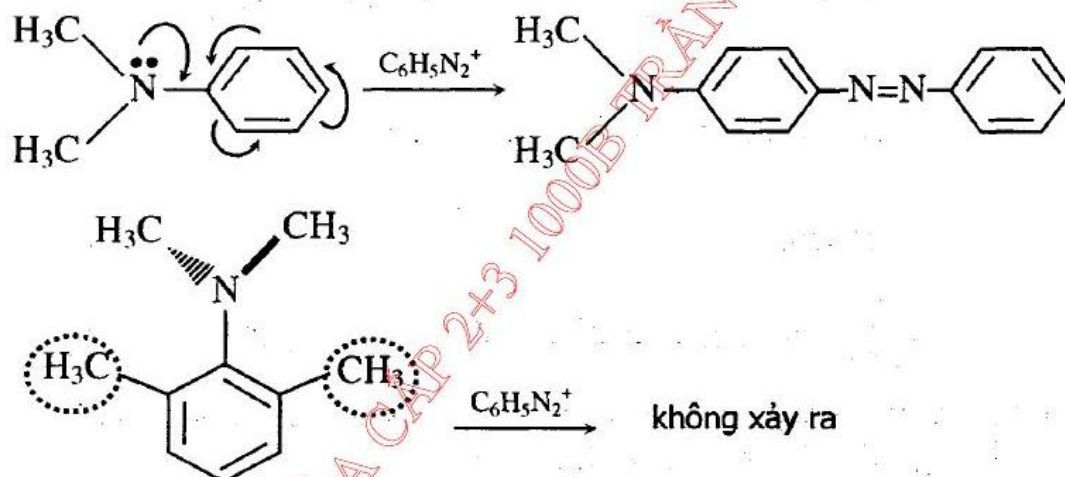
a) *Hiệu ứng không gian loại 1 (S_1)* là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước tương đối lớn, chiếm những khoảng không gian đáng kể và do đó cản trở (hay hạn chế) không cho một nhóm chức nào đó của phân tử tương tác với tác nhân phản ứng.

Ví dụ: 2,6 – đimetyl – 1,4 – quinon có 2 nhóm cacbonyl nhưng chỉ có một nhóm cacbonyl là có khả năng phản ứng với hidroxylamin:



b) *Hiệu ứng không gian loại 2 (S_2)* là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước lớn đã vi phạm tính song song của trục các đám mây electron π và p trong hệ liên hợp (làm giảm hiệu ứng liên hợp của nhóm thế khác).

Ví dụ: N – đimetylanilin dễ tham gia phản ứng ghép đôi với muối diazoni ở vị trí para do hiệu ứng +C của nhóm $-N(CH_3)_2$. Trong khi đó dẫn xuất 2,6 – đimetyl của amin này lại không tham gia phản ứng do hiệu ứng không gian đã làm cho nhóm $-N(CH_3)_2$ bị xoay đi làm cho sự xen phủ giữa các obitan π và p bị vi phạm và hiệu ứng +C giảm:

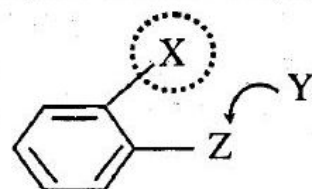


c) *Hiệu ứng ortho*: Các nhóm thế ở vị trí ortho trong vòng benzen thường gây những ảnh hưởng rất "bất ngờ" đến tính chất vật lí cũng như tính chất hóa học của phân tử (tính axit, tính bazơ).

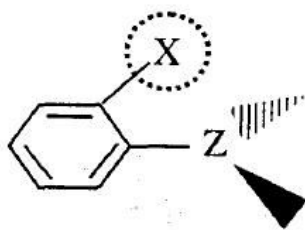
Chẳng hạn các axit đồng phân ortho RC_6H_4COOH có hằng số K_a luôn lớn hơn các đồng phân khác bất kể bản chất của các nhóm thế là gì. Loại ảnh hưởng đặc biệt của các nhóm thế ở vị trí ortho như vậy gọi là *hiệu ứng ortho*.

Hiệu ứng ortho không đơn thuần là hiệu ứng không gian mà là hiệu ứng hỗn hợp của nhiều yếu tố, chẳng hạn:

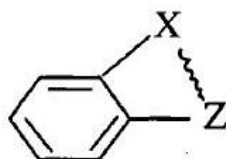
- *Hiệu ứng không gian loại 1*: Nhóm X ở vị trí ortho cản trở sự tấn công của tác nhân Y vào nhóm chức Z.



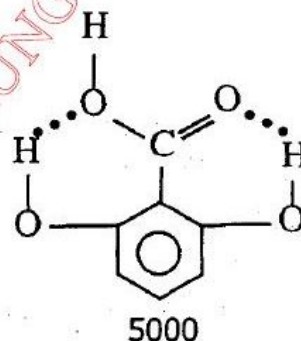
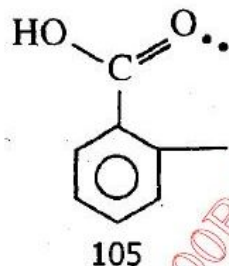
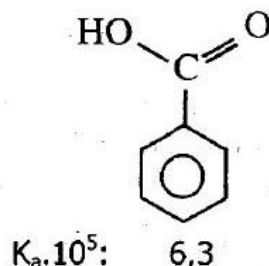
- **Hiệu ứng không gian loại 2:** Nhóm X làm mất tính phẳng của hệ.



- **Hiệu ứng cảm ứng:** Nhóm X ở vị trí ortho ở gần nhóm chức hơn nên thể hiện mạnh hơn ở các vị trí khác, ngoài ra còn tác dụng trực tiếp nhờ *hiệu ứng trường*.



- **Tạo liên kết hidro nội phân tử.**



1.10. Phân loại phản ứng hữu cơ

Phản ứng hữu cơ được phân loại theo nhiều cách khác nhau, nhưng nhìn chung đều chú ý tới giai đoạn cơ bản, trong đó những đơn vị phân tử tương tác với nhau và liên kết với nhau để tạo ra sản phẩm mới. Sự phân loại dựa vào một số cơ sở sau đây:

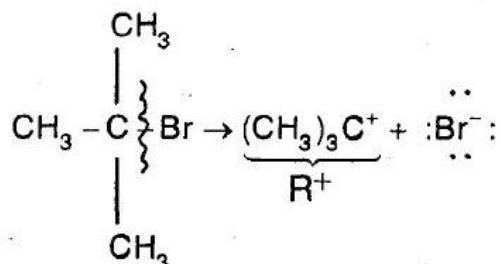
1.10.1. Phân loại theo sự phân cắt liên kết

Các chất tham gia phản ứng được phân loại theo khả năng phân cắt liên kết:

a) **Phản ứng dị li** là những phản ứng ion: $A^+ + B^-$

- Trong sự phân cắt dị li, nguyên tử có độ âm điện lớn hơn chiếm cả cặp electron dùng chung trở thành anion (B^-) còn nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn bị mất một electron trở thành cation (A^+).

- Cation mà điện tích dương ở nguyên tử cacbon được gọi là *cacbocation* (kí hiệu R^+). Cacbocation thường được hình thành do tác dụng của dung môi phân cực:



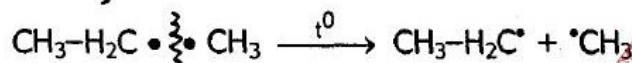
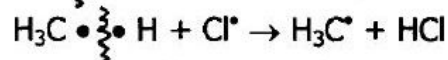
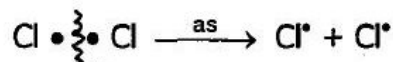
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

b) *Phản ứng đồng li* là những phản ứng gốc:



• Trong sự phân cắt đồng li, cặp electron dùng chung được chia đều cho hai nguyên tử liên kết tạo ra các tiểu phân mang electron độc thân gọi là *gốc tự do*. Gốc tự do mà electron độc thân ở nguyên tử cacbon gọi là *gốc cacbo tự do* (kí hiệu $R^\cdot$).

• Gốc tự do thường được hình thành nhờ ánh sáng hoặc nhiệt và là những tiểu phân có khả năng phản ứng cao:



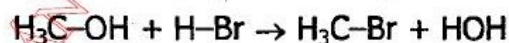
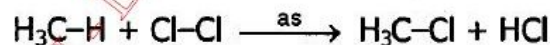
Gốc $\text{CH}_3^\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2^\cdot$ gọi là gốc cacbo tự do.

Chú ý: Gốc cacbo tự do ($R^\cdot$) và cacbocation (R^+) đều *rất không bền*, thời gian tồn tại rất ngắn, khả năng phản ứng cao. Chúng được sinh ra trong hỗn hợp phản ứng và chuyển hóa ngay thành các phân tử bền hơn, nên được gọi là các *tiểu phân trung gian*. Người ta chỉ nhận ra chúng nhờ các phương pháp vật lí hiện đại như các phương pháp phổ, mà thường không tách biệt và cô lập được chúng. Chỉ nghiên cứu chúng qua việc khảo sát *cơ chế phản ứng*. Ngoài hai loại phản ứng trên còn có loại phản ứng *không có sự phân cắt liên kết* để hình thành ion và gốc mà chỉ là sự *phân bố lại các orbital liên kết*, chẳng hạn phản ứng vòng hóa.

1.10.2. Phân loại dựa vào thành phần và cấu trúc sản phẩm

a) *Phản ứng thế* (kí hiệu *S*, *Substitution*)

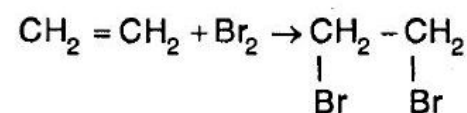
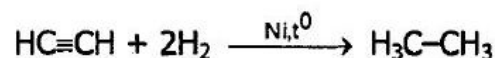
Một hoặc một nhóm nguyên tử ở phân tử hữu cơ bị thế bởi một hoặc một nhóm nguyên tử khác:



Phản ứng thế với nước gọi là *phản ứng thủy phân*.

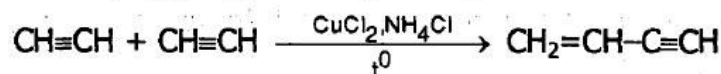
b) *Phản ứng cộng* (kí hiệu *A*, *Addition*)

Phân tử hữu cơ kết hợp thêm với các nguyên tử hoặc phân tử khác:



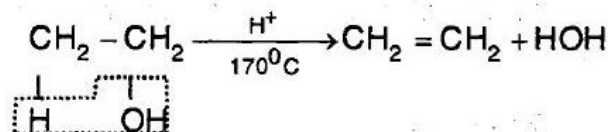
Phản ứng cộng với hiđro gọi là *phản ứng hiđro hóa*, phản ứng cộng với nước gọi là *phản ứng hiđrat hóa*.

Trường hợp đặc biệt nhiều phân tử của cùng một chất kết hợp với nhau tạo ra một chất mới thì gọi là *phản ứng trùng hợp*. Bản chất phản ứng trùng hợp thực chất là phản ứng cộng liên tiếp các phân tử giống nhau, tương tự phép nhân là phép cộng các số hạng giống nhau vậy. Ví dụ:



c) *Phản ứng tách* (kí hiệu E, Elimination)

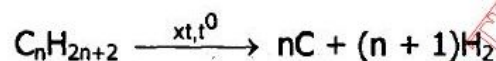
Một vài nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi phân tử hợp chất hữu cơ.



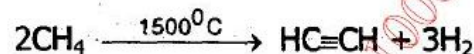
Phản ứng tách nước gọi là *phản ứng dehidrat hóa*, phản ứng tách hiđro gọi là *phản ứng dehiđro hóa* và phản ứng tách hiđrohalogenua gọi là *phản ứng dehiđrohalogen hóa*.

Một số trường hợp đặc biệt của phản ứng tách:

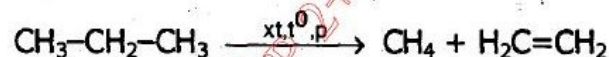
- Phản ứng phân hủy:



- Phản ứng nhiệt phân metan:



- Phản ứng crackinh:



1.10.3. Phân loại theo giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng

Nếu phản ứng chạy qua nhiều giai đoạn thì *tốc độ của giai đoạn chậm quyết định tốc độ chung của phản ứng*. Nếu tốc độ của giai đoạn này chỉ phụ thuộc vào nồng độ của một chất thì gọi là *phản ứng đơn phân tử* (1) và nếu tốc độ của giai đoạn này phụ thuộc vào nồng độ của hai cấu tử thì gọi là *phản ứng lưỡng phân tử* (2).

1.10.4. Phân loại theo bản chất tác nhân phản ứng

Khi hai chất phản ứng với nhau, thường gọi một chất là *chất phản ứng* còn chất kia là *tác nhân phản ứng* hay *tác nhân tấn công*. Khi đó ta có:

- Phản ứng gốc (R).
- Phản ứng electrophin (E).
- Phản ứng nucleophin (N).

Chú ý phân biệt:

- Nếu chất vô cơ và chất hữu cơ phản ứng với nhau thì quy ước chất vô cơ là tác nhân.
- Nếu hai chất hữu cơ phản ứng với nhau mà một chất có dị tố trực tiếp tham gia phản ứng thì chất có dị tố gọi là tác nhân.

Trường hợp không có chất nào chứa dị tố thì quy ước chất có cấu tạo đơn giản hơn là tác nhân phản ứng.

- Tác nhân có khi chính là một trong các chất đầu đưa vào hỗn hợp phản ứng hoặc có khi là tiểu phân sinh ra từ chất đầu dưới ảnh hưởng của xúc tác.
- Những tác nhân thiếu hụt electron hoặc mang điện tích dương gọi là tác nhân electrophin, kí hiệu là E hoặc E^+ .
- Những tác nhân còn chứa cặp electron tự do hoặc là anion gọi là tác nhân nucleophin, kí hiệu là N hoặc N^- .
- Những tác nhân có chứa một electron độc thân gọi là tác nhân gốc tự do, kí hiệu là R hoặc $R^\cdot$.

1.10.5. Tổ hợp nhiều cách phân loại

Để khảo sát đầy đủ về cơ chế phản ứng, người ta thường tổ hợp nhiều cách phân loại trên và đưa ra những phản ứng phổ biến theo qui định của IUPAC, ví dụ:

- Phản ứng thế nucleophin đơn phân tử*, kí hiệu S_N1 (Nucleophilic Substitution, 1st order).
- Phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử*, kí hiệu S_N2 (Nucleophilic Substitution, 2nd order).
- Phản ứng thế electrophin*, kí hiệu S_E (Electrophilic Substitution).
- Phản ứng thế gốc tự do*, kí hiệu S_R (Radical Substitution).
- Phản ứng cộng electrophin*, kí hiệu A_E (Electrophilic Addition).
- Phản ứng cộng nucleophin*, kí hiệu A_N (Nucleophilic Addition).
- Phản ứng cộng gốc tự do*, kí hiệu A_R (Radical Addition).
- Phản ứng tách đơn phân tử*, kí hiệu E1 (Elimination, 1st order).
- Phản ứng tách lưỡng phân tử*, kí hiệu E2 (Elimination, 2nd order).

1.11. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ

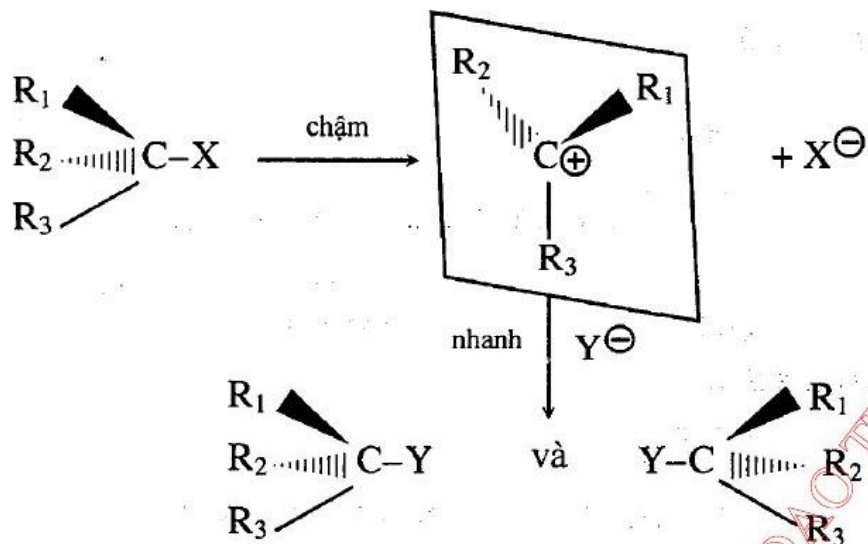
Khi xét một phương trình hóa học của phản ứng ta chỉ biết được các chất tham gia và sản phẩm của phản ứng tức là trạng thái đầu và cuối của hệ các chất phản ứng mà không biết rõ quá trình hóa học được thực hiện theo cách nào, tức là chưa biết cơ chế phản ứng.

Cơ chế phản ứng hóa học là toàn bộ các trạng thái xảy ra nối tiếp nhau hay là con đường chi tiết mà hệ các chất phản ứng phải đi qua để tạo ra sản phẩm.

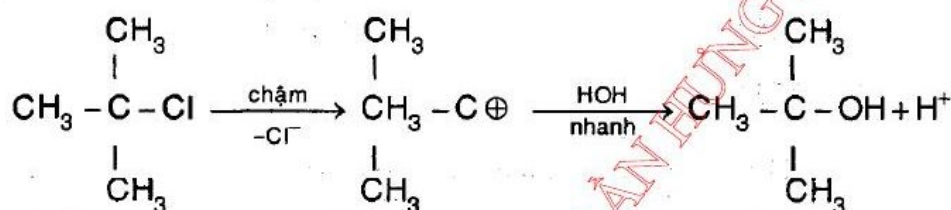
1.11.1. Cơ chế S_N

Thường gặp với dẫn xuất halogen, ancol, este, axit cacboxylic, ...

- Cơ chế S_N1* : Sự đứt liên kết của C-X và tạo thành liên kết mới C-Y xảy ra không đồng thời, phản ứng 2 giai đoạn đi qua một sản phẩm trung gian (cacbocation), giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng:

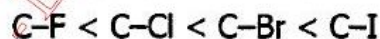


Ví dụ:



Nhận xét:

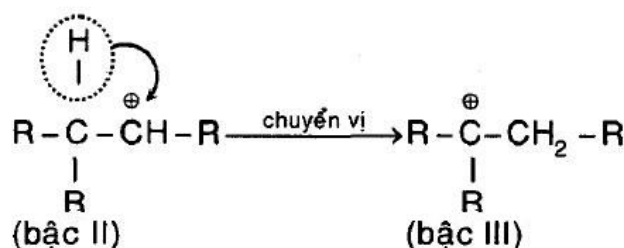
- **Lập thể phản ứng:** cacbocation trung gian có cấu trúc phẳng, $Y^{(-)}$ có thể tấn công từ hai phía.
- Nếu hoạt chất ban đầu là quang hoạt ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$) thì sản phẩm thu được là **biến thể racemic**.
- Tác nhân nucleophin $Y^{\#}$ thường gặp: HO^- , $C_2H_5O^-$; CN^- , $RCOO^-$, SH^- , RS^- , NO_2^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , NH_2^- , $R-C \equiv C^-$, R_3C^- , SCN^- , HOH , RNH_2 , NH_3 , CH_3CH_2OH , ... Tốc độ phản ứng tăng khi tính bazơ của Y tăng.
- Nhóm đi ra (leaving group) X có thể là: Hal , OH , OR , OSO_2R , $OCOR$, $^+NR_3$, $^+SR_2$, ... X có dạng X^- càng ổn định (tính axit HX càng mạnh, bazơ X^- càng yếu) thì phản ứng xảy ra càng nhanh:



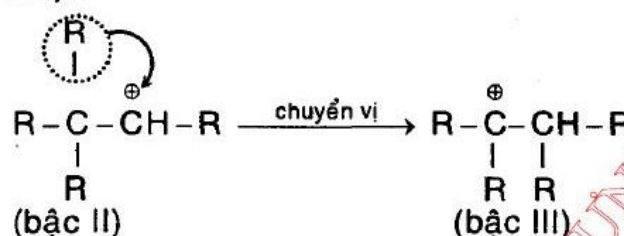
- Trung tâm phản ứng thường là nguyên tử C lai hóa sp^3 (nghèo mật độ electron) và một số nguyên tố khác như O, N, S.
- **Động học phản ứng:** $V = k.[RX]$.
- Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào độ bền cacbocation:

$$C(\text{bậc III}) > C(\text{bậc II}) > C(\text{bậc I})$$
- Có sự **chuyển vị** cacbocation từ **bậc thấp** sang **bậc cao**, thường gặp:

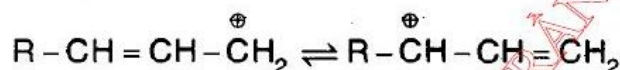
– Chuyển vị hidrua:



– Chuyển vị ankyl:



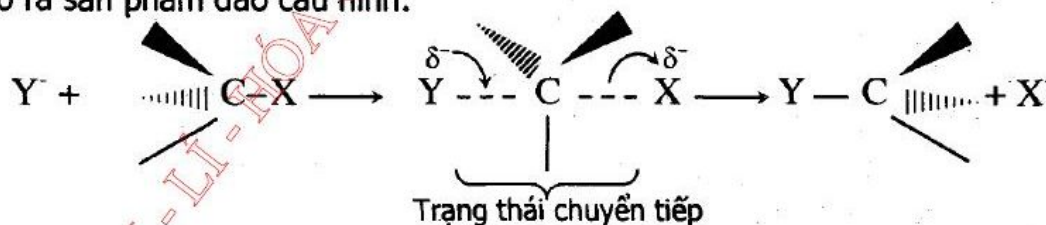
– Chuyển vị anlyl:



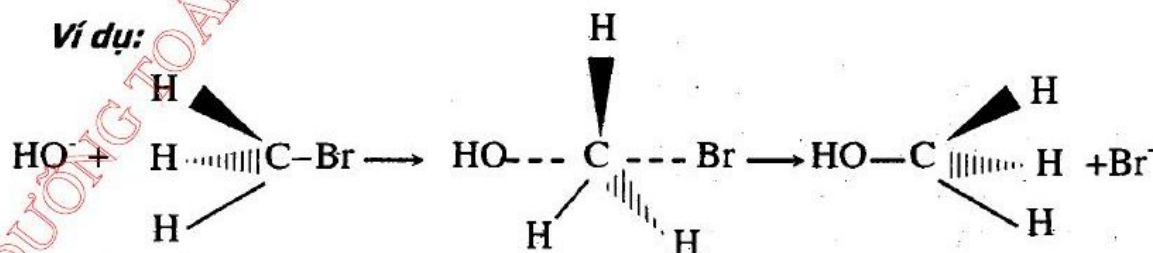
• Chất phản ứng (C lai hóa sp^3) → cacbocation (C lai hóa sp^2). Tăng thể tích nhóm thế ở nguyên tử trung tâm → tăng lực đẩy lập thể → dễ chuyển sang cacbocation → tốc độ phản ứng tăng.

• Dung môi càng phân cực → sự solvat hóa cacbocation càng lớn → tăng tính ổn định → tốc độ phản ứng tăng.

b) Cơ chế S_N2 : Sự phân cắt liên kết C-X và sự tấn công tác nhân Y^- xảy ra đồng thời, phản ứng một giai đoạn đi qua trạng thái chuyển tiếp (phức hoạt động), tạo ra sản phẩm đảo cấu hình:



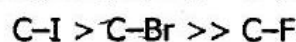
Ví dụ:



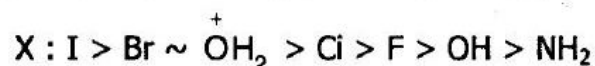
Nhận xét:

• Lập thể phản ứng. Sản phẩm quay cấu hình nếu có cacbon bất đối.

• Tốc độ phản ứng: C (bậc I) > C (bậc II) >> C (bậc III)



- Phương trình động học: $V = k.[RX][Y^-]$.
- Thể tích $Y^{(-)}$ tăng $\rightarrow$ mất ổn định trạng thái chuyển tiếp $\rightarrow$ giảm khả năng phản ứng.
- Dung môi kém phân cực $\rightarrow$ khả năng phản ứng tăng.
- Khả năng phản ứng thể của RX với tác nhân nucleophin $Y^{(-)}$ phụ thuộc vào cấu trúc gốc R và bản chất của nhóm X được thay thế:
 - Khi R không thay đổi, khả năng phản ứng thể S_N giảm theo thứ tự sau đây:



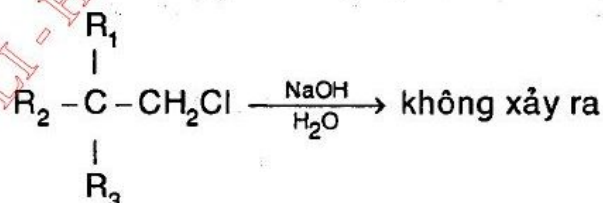
Trong dãy các dẫn xuất halogen thì $I > Br > Cl \gg F$ là do sự giảm độ dài liên kết và độ phân cực hóa từ I đến F.

– Khi X không thay đổi:

+) Nếu gốc R no: Bậc của gốc R trong RX càng cao, khả năng phản ứng S_N2 càng giảm và S_N1 càng tăng. Khả năng phản ứng S_N2 giảm nhanh theo bậc của R vì hiệu ứng +I tăng lên làm cho δ^+ ở cacbon giảm đi, không thuận lợi cho sự tấn công của $Y^\#$, mặt khác hiệu ứng không gian loại 1 tăng lên làm cản trở phản ứng và giảm độ bền của trạng thái chuyển tiếp. Khả năng phản ứng S_N1 tăng theo bậc của R vì hiệu ứng +H làm tăng độ bền của cation R^+ , khiến cho tốc độ giai đoạn chậm tăng lên.

+) Nếu gốc R không no và thơm: các gốc anlyl và benzyl dễ tham gia phản ứng S_N2 vì trạng thái chuyển tiếp được ổn định hóa nhờ hiệu ứng +C của nối đôi hoặc vòng benzen. Các gốc này cũng dễ tham gia phản ứng S_N1 vì $CH_2=CH\overset{+}{C}H_2$ và $C_6H_5\overset{+}{C}H_2$ có độ ổn định cao nhờ hiệu ứng +C của nối đôi và vòng benzen. Đưa nhóm ankyl vào vị trí 1 hoặc 3 của anlyl hay vào vị trí para hoặc meta của benzen đều làm tăng khả năng S_N . Các dẫn xuất vinyl và phenyl rất khó tham gia phản ứng S_N vì hiệu ứng +C của X làm cho liên kết C-X ngắn lại có bậc liên kết lớn hơn 1 và kém phân cực.

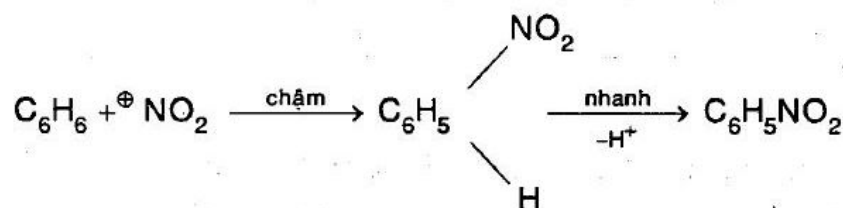
- Nếu gốc R có kích thước lớn, phản ứng S_N2 có thể không xảy ra. Ví dụ:



(Phản ứng chỉ xảy ra khi có mặt Ag^+ theo cơ chế S_N1)

1.11.2. Cơ chế S_E

Thường gặp ở các phản ứng thế vòng thơm (S_EAr). Ví dụ:

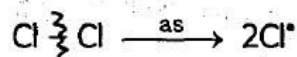


1.11.3. Cơ chế S_R

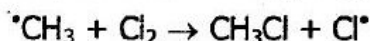
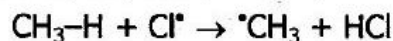
Thường gặp ở hidrocacbon no hoặc nhánh no của hidrocacbon thơm.

Ví dụ: Clo hóa CH₄ (ánh sáng) bao gồm 3 bước

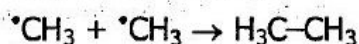
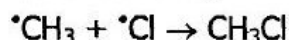
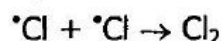
- Khởi mào phản ứng:



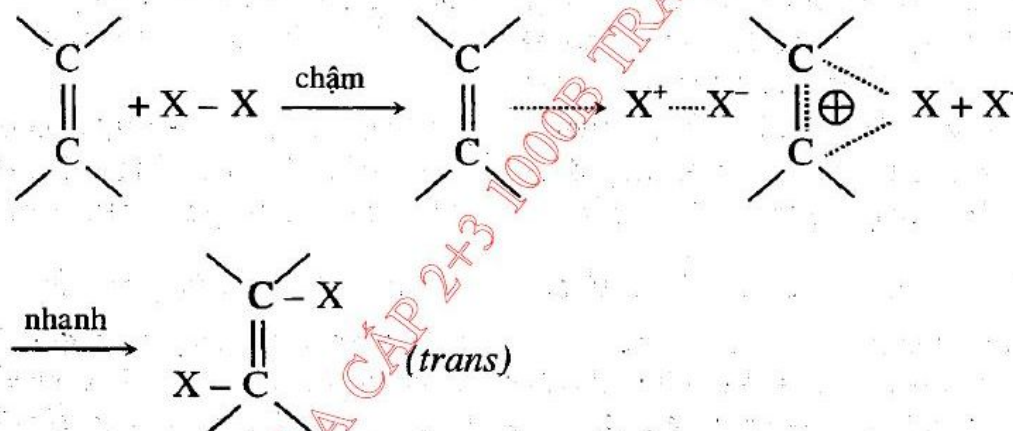
- Phát triển mạch:



- Tắt mạch:

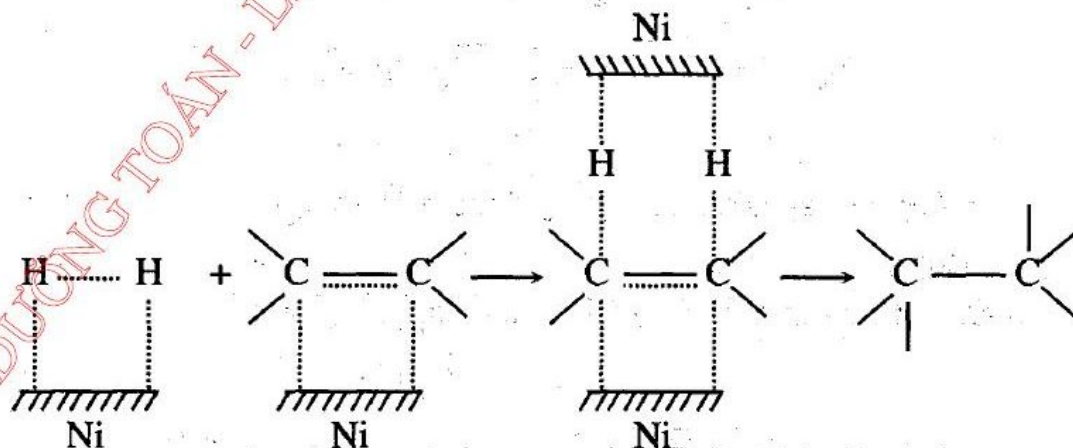
**1.11.4. Cơ chế A_E**

Thường gặp phản ứng cộng vào anken, ankin, ...

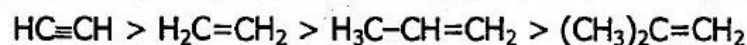


Nhận xét:

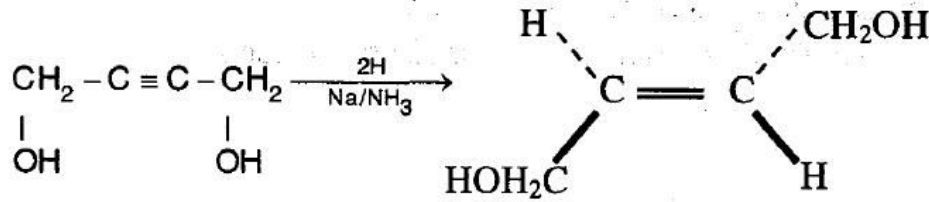
- Phản ứng hydro hóa xúc tác (Ni) chạy theo cơ chế *cộng hợp cis*.



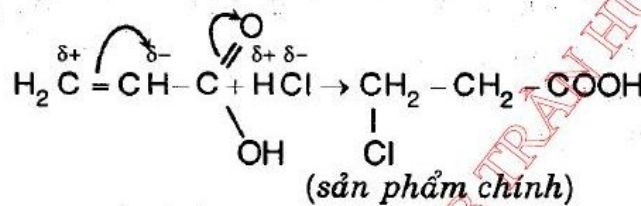
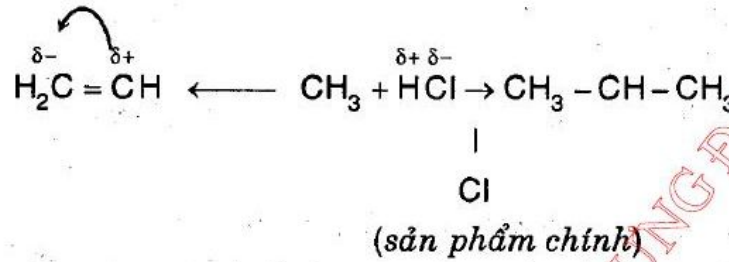
→ Sự tiếp xúc càng dễ (hiệu ứng không gian) thì phản ứng càng nhanh.



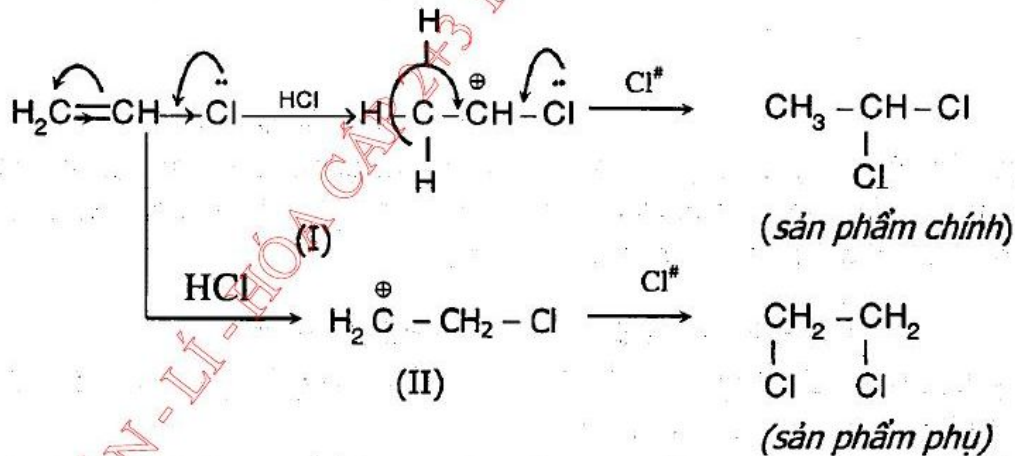
- Với Na/NH₃ hoặc tác nhân khác, phản ứng chạy theo cơ chế *cộng trans*:



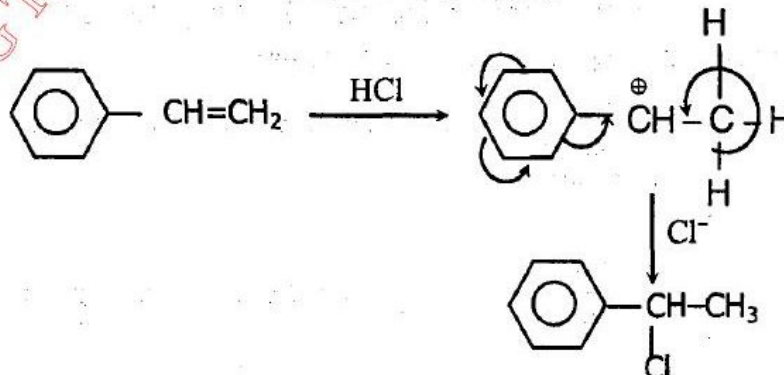
- Quy tắc Maccopnhicop



Quy tắc: "Phản ứng cộng electrophin vào nối đôi C=C ưu tiên chạy qua bước hình thành cacbocation bền vững nhất"



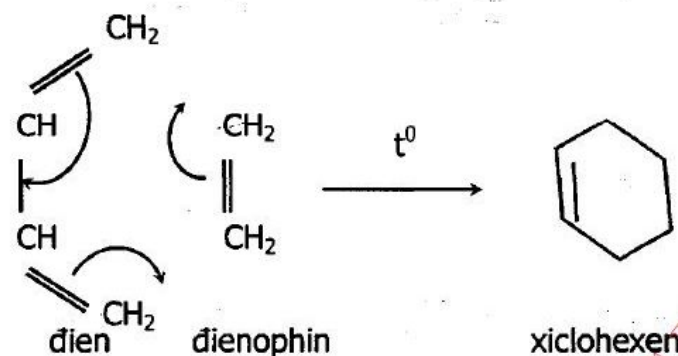
Cacbocation (I) bền hơn (II) vì điện tích dương ở carbon được giải tỏa nhiều hơn → sản phẩm chính thu được là CH₃-CHCl₂.



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• **Phản ứng cộng đóng vòng Diels – Alder:**

- Dien tham gia phản ứng có cấu dạng S – cis.
- Dien và dienophin giữ nguyên cấu hình ở sản phẩm cộng.



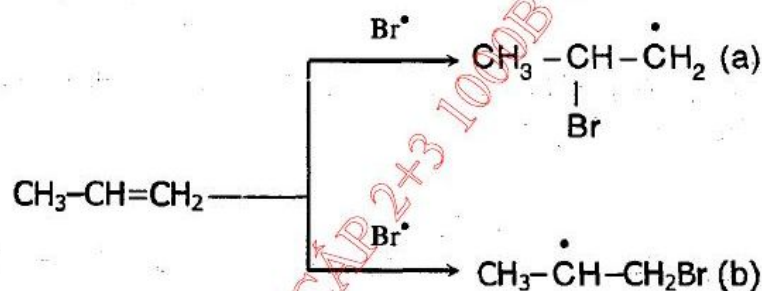
1.11.5. Cơ chế A_R

Thường gặp ở hidrocarbon không no, khi có mặt peoxit.

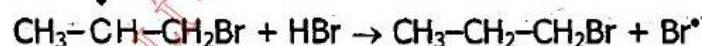
Ví dụ: Sự cộng hợp của hidro bromua vào propilen trong điều kiện cơ chế gốc có thể xảy ra theo 2 hướng sau đây:

Peoxit $\rightarrow$ gốc tự do $R^\bullet$

$R^\bullet + \text{HBr} \rightarrow \text{RH} + \text{Br}^\bullet$

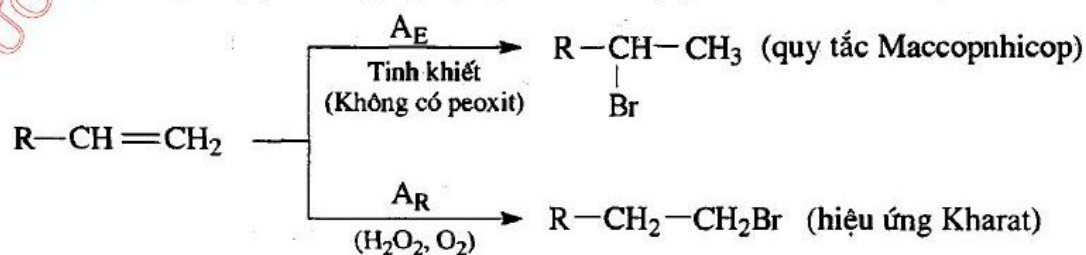


Thực tế hướng (b) thường chiếm ưu thế, bởi vì gốc 1-bromopropyl được tạo ra có lợi hơn về mặt năng lượng, do đó bền vững hơn. Mặt khác gốc này có sự cản trở không gian nhỏ hơn so với gốc 2-bromopropyl:

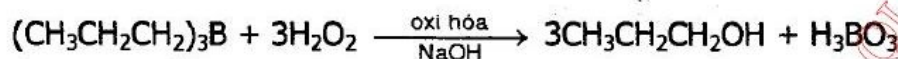
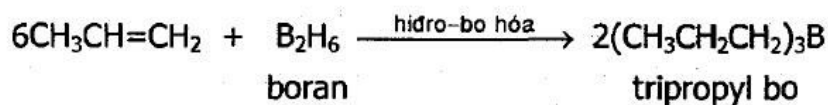


$\text{Br}^\bullet$ lại tiếp tục phản ứng với $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ để tạo ra gốc tự do (b) và cuối cùng cho sản phẩm chính là 1-bromopropan.

Đây là sự cộng hợp hidrohalogenua vào anken bất đối theo quy tắc Kharat (ngược với quy tắc Maccopnhicop). Chú ý phản ứng A_R chỉ xảy ra với HBr vì phản ứng cộng HBr vào anken là quá trình phát nhiệt, nhờ vậy trong sự tranh chấp giữa phản ứng A_E và A_R thì phản ứng A_R chiếm ưu thế tuyệt đối:



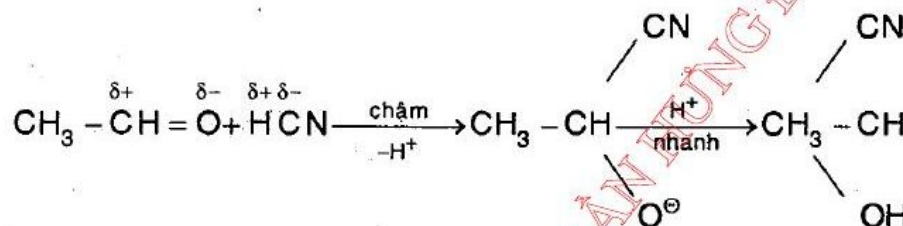
Chú ý: Phản ứng cộng HOH không xảy ra theo cơ chế A_R do đó muốn chuyển anken thành ancol theo hướng ngược với quy tắc Maccopnhicop ta có thể cộng HBr theo cơ chế A_R rồi thủy phân dẫn xuất brom hoặc áp dụng phản ứng hidro-bo hóa anken (phản ứng cộng cis) rồi oxi hóa triankyl – bo mới thu được:



1.11.6. Cơ chế A_N

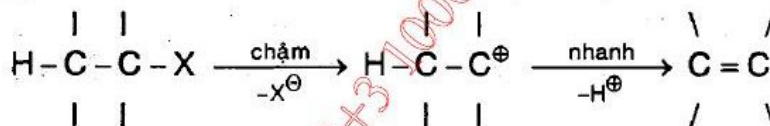
Thường gặp ở phản ứng cộng vào nhóm C=O trong anđehit, xeton, ...

Ví dụ:

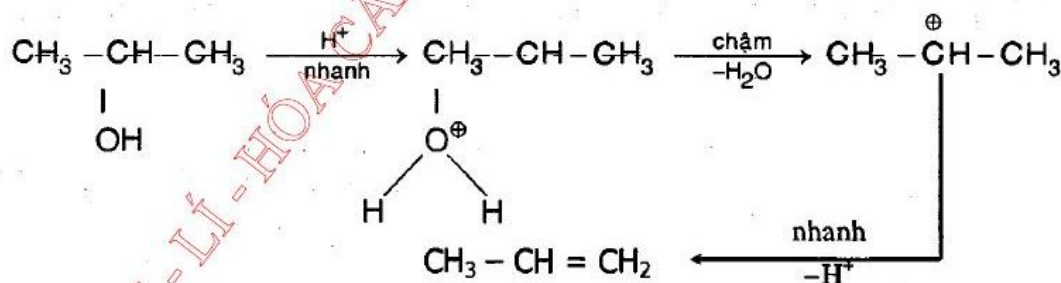


1.11.7. Cơ chế E1

Thường gặp với ancol và dẫn xuất halogen bậc cao, ...



Ví dụ:



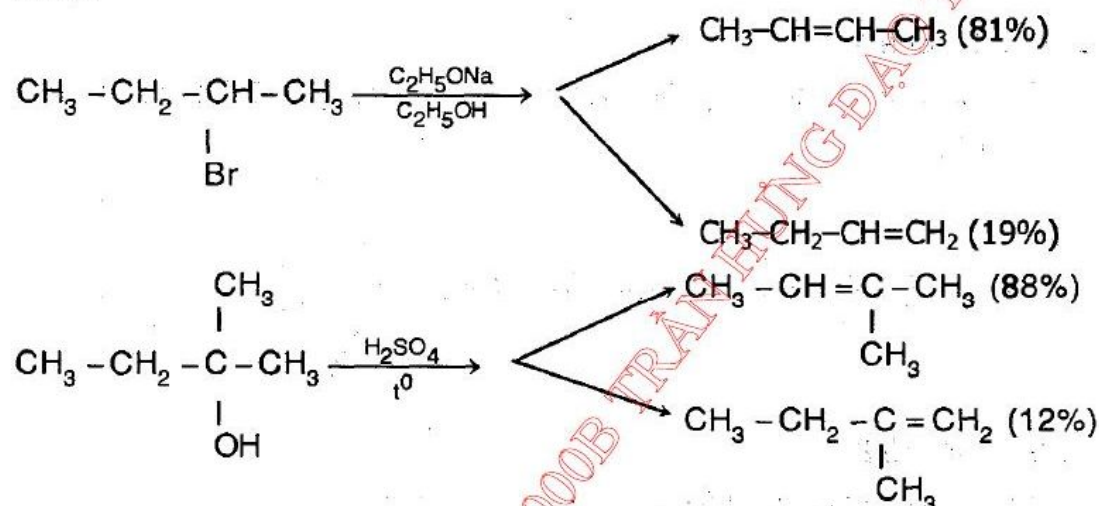
Nhận xét:

- **Lập thể phản ứng:** không có đặc trưng hóa lập thể vì $\text{R}^\oplus$ phẳng.
- Phản ứng thuận lợi khi có chất ban đầu có nhóm thế +I, +C để tăng tính ổn định cacbocation, gốc R có bậc càng cao càng thuận lợi cho E1.
- **Phương trình động học:** $V = k.[\text{RX}]$.
- Phản ứng cần có nhóm đi ra dễ dàng (dễ bị ion hóa).
- Phản ứng thường xảy ra ở nhiệt độ cao.
- Khi $\text{X} = \text{OH}_2^+$ (anol ROH được hoạt hóa bởi H^+ của axit) thì phản ứng tách thường ưu tiên theo cơ chế E1.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Tương tự S_N1 , phản ứng $E1$ cũng có sự chuyển vị của cacbocation với những phản ứng có xúc tác axit.
- Sản phẩm thường tạo *trans*-anken dễ hơn *cis*-anken vì tương tác đẩy của nhóm thế làm cho năng lượng phức hoạt hóa của *cis* cao hơn *trans*.
- Sản phẩm chính thường tuân theo qui tắc Zaixep: Trong phản ứng tách của dẫn xuất halogen và ancol, nguyên tử H dễ bị tách nhất là nguyên tử H liên kết với cacbon ở vị trí β có bậc cao nhất.

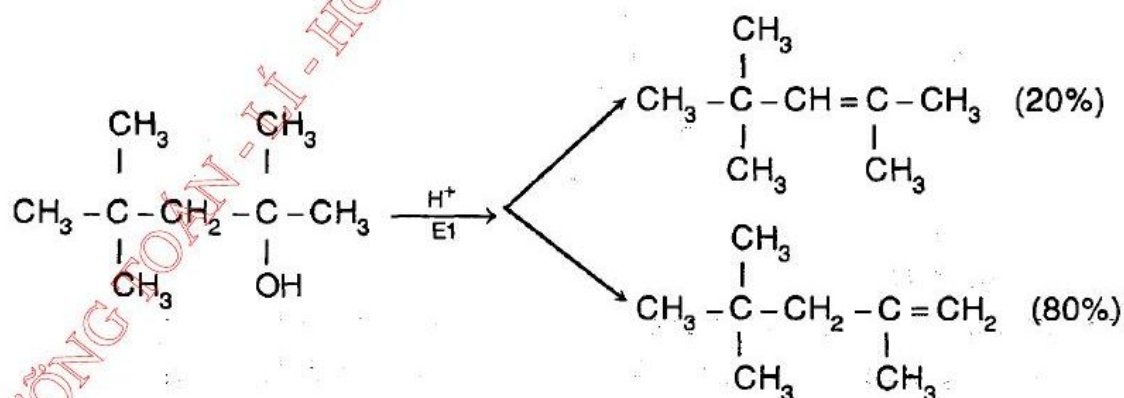
Ví dụ:



⇒ Sản phẩm chính trong các phản ứng là anken tương đối bền nhất (có nhiều nhóm ankyl ở cacbon mang nối đôi). Đây là một cách phát biểu khác của qui tắc Zaixep.

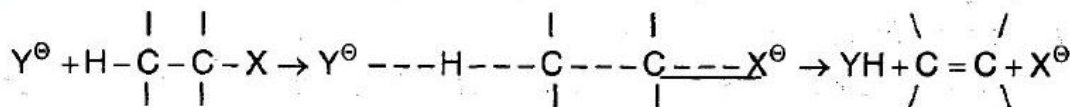
- Khi tăng thể tích nhóm thế ở C_β hoặc tăng thể tích nhóm đi ra (như $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, OSO_2CH_3 , ...) thì sản phẩm chính theo qui tắc Hopman (ngược qui tắc Zaixep).

Ví dụ:

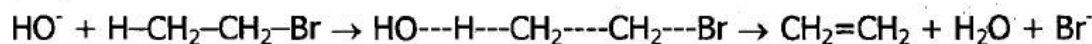


1.11.8. Cơ chế E2

Thường gặp ở dẫn xuất halogen bậc thấp và một số ancol, ...

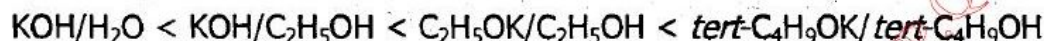


Ví dụ:



Nhận xét:

- Phương trình động học: $V = k.[\text{RX}][\text{Y}^-]$
- Phản ứng tách E2 cũng tuân theo qui tắc Zaitsev và Hopman.
- Điều kiện thuận lợi: Gốc R bậc thấp, dung môi ít phân cực, Y^- có lực bazơ càng mạnh càng tốt:



- Qui tắc Ingot: Sự tách lưỡng phân tử chỉ xảy ra dễ dàng khi mà 4 trung tâm phản ứng nằm trong một mặt phẳng và các nhóm thế được tách ra ở dạng trans (vị trí anti) đối với nhau.

• Các phản ứng E1, E2 và S_N1, S_N2 thường hay đi kèm nhau. Trong từng trường hợp cụ thể, một hay hai trong số 4 phản ứng trên sẽ chiếm ưu thế hơn các phản ứng còn lại. Tỷ lệ giữa các sản phẩm tách và thế (E/S) phụ thuộc vào nhiều yếu tố: cấu trúc của gốc hydrocarbon trong phân tử chất phản ứng, bản chất và nồng độ của tác nhân nucleophin, bản chất của dung môi và nhiệt độ hỗn hợp phản ứng, ...

Ví dụ: Phản ứng của C₂H₅Br với kiềm (cơ chế lưỡng phân tử) càng dễ xảy ra theo hướng E2 (so với S_N2) nếu bazơ càng mạnh và dung môi càng ít phân cực. Do đó, khi tiến hành phản ứng tách C₂H₅-Br tạo H₂C=CH₂, người ta không dùng KOH trong nước vì khi đó dễ xảy ra phản ứng thế, mà dùng KOH trong ancol, hoặc tốt hơn là dùng C₂H₅OK trong ancol. Phản ứng của C₂H₅OH nhờ H₂SO₄ đặc, khi thì cho etilen (phản ứng tách), khi thì cho ete etylic (phản ứng thế) là do ảnh hưởng của nhiệt độ. Phản ứng tách thường có năng lượng hoạt hóa E_a lớn hơn phản ứng thế, nên ở nhiệt độ cao có lợi cho phản ứng tách hơn.

1.12. So sánh và giải thích một số tính chất vật lí, tính axit – bazơ của các hợp chất hữu cơ

1.12.1. Nhiệt độ sôi

a) Khái niệm

Nhiệt độ sôi của một chất là nhiệt độ tại đó áp suất hơi riêng phần của chất bằng áp suất khí quyển trên bề mặt chất lỏng.

b) Các yếu tố ảnh hưởng tới nhiệt độ sôi

- **Áp suất khí quyển trên bề mặt chất lỏng:** áp suất càng thấp thì nhiệt độ sôi càng thấp. Tuy nhiên khi so sánh nhiệt độ sôi ta chỉ xét ở một giá trị áp suất bên ngoài, chẳng hạn áp suất khí quyển 1atm. Sẽ là viển vông nếu ta so sánh nhiệt độ sôi của một chất nào đó trên bề mặt Trái đất và một chất khác trên mặt Trăng hay sao Hỏa. Điều đó sẽ giải thích tại sao nấu cơm trên đỉnh Phan Si Păng - ngọn núi cao nhất Việt Nam với độ cao 3143 mét thì nồi cơm có sôi nhưng cơm không chín được như nấu ở dưới chân núi.

- **Lực hút giữa các phân tử:** các phân tử hút với nhau một lực càng mạnh thì nhiệt độ sôi càng tăng. Sở dĩ các chất có nhiệt độ sôi khác nhau là do lực hút giữa

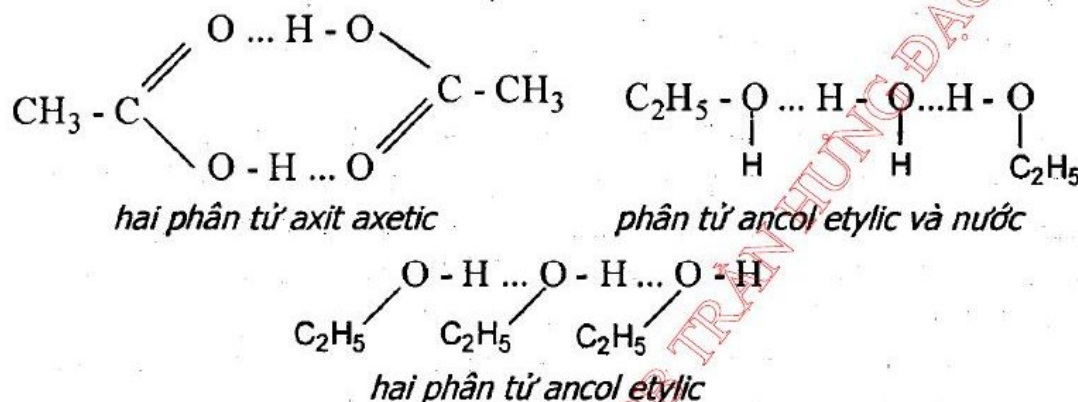
các phân tử đó là khác nhau. Đây là nguyên nhân quan trọng nhất để giải thích và so sánh nhiệt độ sôi của các chất.

Một số yếu tố ảnh hưởng đến lực hút giữa các phân tử:

1. Liên kết hidro liên phân tử giữa các chất:

Liên kết hidro càng bền $\rightarrow$ $t^{\circ}s$ càng tăng là liên kết được hình thành giữa một nguyên tử phi kim có độ âm điện lớn (δ^-) và một nguyên tử hidro linh động (δ^+). Những chất có liên kết hidro mạnh như các chất hữu cơ ancol, axit cacboxylic, amin... hay các chất vô cơ như HF, H₂O, NH₃...

Ví dụ:



2. Phân tử khối các chất (M):

M càng lớn $\rightarrow$ $t^{\circ}s$ càng tăng. Đây là lực hút Van der Waals giữa các phân tử có khối lượng.

3. Sự phân cực của phân tử (μ):

Chất càng phân cực $\rightarrow$ lực hút phân tử càng mạnh $\rightarrow$ $t^{\circ}s$ càng tăng.

4. Diện tích bề mặt phân tử (S):

Như vừa trình bày ở trên lực Vander Waals tỉ lệ với diện tích bề mặt của phân tử do đó: S càng lớn $\rightarrow$ lực hút phân tử càng mạnh $\rightarrow$ $t^{\circ}s$ càng tăng. Chất hữu cơ có mạch cacbon càng phân nhánh $\rightarrow$ S càng giảm $\rightarrow$ $t^{\circ}s$ càng giảm.

1.12.2. Nhiệt độ nóng chảy ($t^{\circ}nc$)

a) Khái niệm

Nhiệt độ nóng chảy của một chất là nhiệt độ mà tại đó chất bắt đầu chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng.

Khác với nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc vào sự sắp xếp giữa các phân tử hoặc nguyên tử trong mạng tinh thể, tức là cấu trúc mạng tinh thể của chất (sắp xếp chặt khít hay kém chặt khít). Cấu trúc mạng tinh thể càng chặt khít $\rightarrow$ $t^{\circ}nc$ càng cao.

b) Một số quy luật về $t^{\circ}s$, $t^{\circ}nc$ của hợp chất hữu cơ

- Trong cùng một dãy đồng đẳng, $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ của các chất tỉ lệ với phân tử khối M.

• Các chất có liên kết hidro liên phân tử thường có t^0_s và t^0_{nc} cao hơn (do phải cung cấp thêm năng lượng để phá vỡ các liên kết hidro). Khi đó, liên kết hidro càng bền t^0_s và t^0_{nc} càng cao. Độ bền liên kết hidro $-\text{COOH} > -\text{OH} > \text{NH}_2$.

Ví dụ: Nhiệt độ sôi ($^{\circ}\text{C}$) của các chất

$\text{HCOOH}(46)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(45)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(45)$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3(46)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}(45)$	$\text{C}_3\text{H}_8(44)$
+105,5	+78,3	+16,6	-24	-38	-42

• Số nhóm chức càng tăng thì liên kết hidro càng đa phương, đa chiều và càng bền.

Ví dụ:

$t^0_s(^{\circ}\text{C})$ của $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}(60) = 97,2$ còn của $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}(62) = 197,2$.

• Các chất không có liên kết hidro thì dựa vào phân tử khối: nếu cấu trúc tương tự nhau thì phân tử khối càng lớn thì dẫn đến t^0_s và t^0_{nc} càng cao.

• Khi phân tử khối xấp xỉ nhau thì dựa vào độ phân cực của phân tử (momen lưỡng cực) và một số đặc điểm như độ phân nhánh của mạch cacbon, các hiệu ứng cảm ứng âm (I-).

1.12.3. Tính tan của các chất

Khả năng hòa tan của một chất vào dung môi phụ thuộc vào sự phân bố của các chất tan trong dung môi $\rightarrow$ phụ thuộc vào bản chất của chất tan và dung môi cũng như điều kiện hòa tan (nhiệt độ, áp suất,...).

Khi hòa tan một dung môi A vào một dung môi B, lực hút giữa các phân tử A với nhau cũng như giữa một số phân tử B với nhau được thay thế bằng lực tương tác mới giữa các phân tử A và B. Vì lẽ đó, những chất có cấu tạo tương tự nhau thường dễ tan vào nhau hơn và phần lớn những chất dễ nóng chảy và dễ sôi thì cũng dễ tan vào nhiều dung môi.

- Các dung môi thường được phân chia theo độ phân cực bao gồm:

- + Dung môi phân cực điển hình
- + Dung môi phân cực yếu
- + Dung môi không phân cực điển hình

- Nếu dung môi là nước thì tính tan của chất A thể hiện khi:

- + Có liên kết hidro liên phân tử giữa các chất A với H_2O .
- + Nếu A là hợp chất hữu cơ thì mạch cacbon càng ngắn, tính tan càng tăng.

Khi mạch cacbon tăng, tính kỵ nước tăng, tính tan giảm.

- Những chất phân cực tan tốt trong dung môi phân cực và những chất kém phân cực tan tốt trong dung môi kém phân cực

Ví dụ: NaCl là chất phân cực nên tan tốt trong dung nước là dung môi phân cực nhưng không tan trong dung môi benzen không phân cực. Ngược lại, I_2 là chất không phân cực nên tan tốt trong dung môi không phân cực là benzen, và hầu như không tan trong nước.

1.12.4. Tính axit-bazơ

Tính axit-bazơ chịu ảnh hưởng chủ yếu là do các hiệu ứng cấu trúc, đó là hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp và hiệu ứng không gian. Hiệu ứng (do tương tác giữa nguyên tử, nhóm nguyên tử trong phân tử) làm ảnh hưởng đến sự tăng giảm mật độ phân cực của liên kết hoặc mật độ electron trên nguyên tử, tạo ra nguyên tử có tính chất hóa học đặc biệt hoặc làm thay đổi khả năng phản ứng hay nói cách khác, các hiệu ứng này gây ra ảnh hưởng rất lớn đến tính axit-bazơ của một số các hợp chất hữu cơ.

B. BÀI TẬP TỰ LUẬN

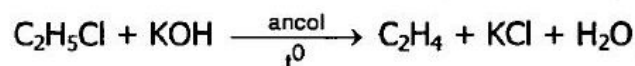
- Nêu ý nghĩa của thuyết cấu tạo hóa học với sự phát triển của ngành hóa hữu cơ.
 - Giải thích tại sao số lượng các hợp chất hữu cơ nhiều hơn hẳn số lượng các chất vô cơ?
- Chất hữu cơ tạo màu da cam trong củ cà rốt là β -caroten. Nhờ tác dụng của enzym trong ruột non, β -caroten chuyển thành vitamin A nên nó còn được gọi là tiền vitamin A. Oxi hóa hoàn toàn 0,67 gam β -caroten rồi dẫn sản phẩm oxi hóa qua bình (1) đựng dung dịch H_2SO_4 đặc, sau đó qua bình (2) đựng dung dịch $Ca(OH)_2$ dư. Kết quả cho thấy khối lượng bình (1) tăng 0,63 gam và ở bình (2) xuất hiện 5,00 gam kết tủa. Tính % khối lượng của các nguyên tố trong phân tử β -caroten.
- Limonen là một chất có mùi thơm dịu được tách từ tinh dầu chanh. Kết quả phân tích nguyên tố cho thấy limonen được cấu tạo từ hai nguyên tố C và H, trong đó C chiếm 88,235% về khối lượng. Tỉ khối hơi của limonen so với không khí gần bằng 4,690. Lập công thức phân tử của limonen.
- Đốt cháy hoàn toàn 0,30g chất A (chỉ chứa C, H, O) thu được 0,44 gam khí cacbonic và 0,18 gam nước. Thể tích hơi của 0,30 gam chất A bằng thể tích của 0,16 gam khí oxi (ở cùng điều kiện về nhiệt độ, áp suất). Xác định công thức phân tử của chất A.
- Từ tinh dầu hồi, người ta tách được anetol—một chất thơm được dùng sản xuất kẹo cao su. Anetol có khối lượng mol phân tử bằng 148,0g/mol. Phân tích nguyên tố cho thấy, anetol có %C = 81,08%, %H = 8,10%, còn lại là oxi. Lập công thức đơn giản nhất và công thức phân tử của anetol.
- Từ thời Thượng cổ con người đã biết sơ chế các hợp chất hữu cơ. Hãy cho biết các cách làm sau đây thực chất thuộc vào loại phương pháp tách biệt và tinh chế nào?
 - Giã lá cây chàem, cho vào nước, lọc lấy dung dịch màu để nhuộm sợi, vải.
 - Nấu rượu uống.
 - Ngâm rượu thuốc, rượu rắn.
 - Làm đường cát, đường phèn từ nước mía.

7. Một ong để lâu thường thấy có những hạt rắn xuất hiện ở đáy chai. Đó là hiện tượng gì, vì sao? Làm thế nào để chứng tỏ những hạt rắn đó là chất hữu cơ?
8. Trước kia, "phẩm đỏ" dùng để nhuộm áo choàng cho các Hồng y giáo chủ được tách chiết từ một loại ốc biển. Đó là một hợp chất có thành phần khối lượng nguyên tố như sau: 45,70% C; 1,90% H; 7,60% O; 6,70% N; 38,10% Br.
- Hãy xác định công thức đơn giản của "phẩm đỏ".
 - Phương pháp phổ khối lượng cho biết trong phân tử "phẩm đỏ" có chứa hai nguyên tử brom. Hãy xác định công thức phân tử của nó.
9. Một hợp chất A chứa % về khối lượng như sau: 54,8% C; 4,8% H; 9,3% N còn lại là O. Biết phân tử khối của A là 153.
- Xác định công thức phân tử của hợp chất.
 - Vì sao phân tử khối của các hợp chất chứa C, H, O là số chẵn mà phân tử khối của A lại là số lẻ (không kể phần thập phân)?
10. Phenolphthalein là chất chỉ thị màu dùng nhận biết dung dịch bazơ có phần trăm khối lượng C, H và O lần lượt bằng 75,47%; 4,35% và 20,18%. Khối lượng mol phân tử của phenolphthalein bằng 318g/mol. Xác định công thức phân tử của phenolphthalein.
11. Hãy biện luận để xác định công thức của các chất có công thức đơn giản nhất sau đây:
- C_3H_4 , biết nó là đồng đẳng của benzen.
 - C_2H_5O , biết nó là ancol no đa chức.
 - C_4H_9ClO .
12. Dựa vào số electron hóa trị của nguyên tử C, hãy chứng minh công thức tổng quát của dãy đồng đẳng:
- Ankan là C_nH_{2n+2} .
 - Anken là C_nH_{2n} .
 - Ankin là C_nH_{2n-2} .
 - Aren là C_nH_{2n-6} .
13. Cho 4 hợp chất hữu cơ A, B, C, D có công thức tổng quát tương ứng là C_xH_x , C_xH_{2y} , C_yH_{2y} , $C_{2x}H_{2y}$. Tổng khối lượng mol của chúng là 286. Xác định công thức phân tử và công thức cấu tạo của chúng, biết rằng A (mạch hở), C (mạch vòng), D (đẫn xuất của benzen). Gọi tên các đồng phân của A, B, D.
14. Parametadion (thuốc chống co giật) chứa 53,45% C; 7,01% H; 8,92% N còn lại là O, cho biết phân tử khối của nó là 153. Xác định công thức phân tử của hợp chất. Vì sao phân tử khối của các hợp chất chứa C, H, O là số chẵn mà phân tử khối của parametadion lại là số lẻ (không kể phần thập phân).
15. Chứng minh giá trị a (số liên kết π + số vòng) trong phân tử hợp chất hữu cơ tổng quát $C_xH_yO_zN_tX_v$ (X là halogen) được tính theo công thức:

$$a = \frac{2x + 2 - (y + v) + t}{2} \quad (*)$$

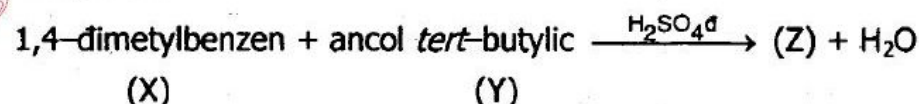
Hãy cho biết trường hợp nào công thức (*) không thỏa mãn. Lấy ví dụ minh họa.

- 16*.** Một hợp chất hữu cơ A chỉ chứa hai nguyên tố X và Y. Trên phổ cộng hưởng từ proton của A chỉ có một tín hiệu duy nhất với cường độ rất mạnh. Trên phổ khối lượng của A, pic có khối lượng lớn nhất là m/e 162 và cũng là pic có cường độ rất thấp. Hãy xác định công thức phân tử và công thức cấu tạo của A.
- 17.** Có thể điều chế C_2H_4 từ C_2H_5Cl bằng phản ứng tách HCl trong môi trường kiềm/ ancol:



- Viết phương trình phản ứng tổng quát điều chế ankyhalogenua $C_nH_{2n+1}X$ bằng cách khử HX với bazơ và nhiệt.
 - Phân loại phản ứng và cho biết cơ chế.
 - Bazơ nào thường được dùng cho phản ứng trên.
 - Nhóm ra đi (leaving group) là tác nhân nucleophin bao gồm những anion nào để có thể mất HX tạo anken.
 - Giải thích tại sao ancol không bị khử nước trong môi trường bazơ như RX khử HX ở trên.
- 18.** Khi đun 2-brombutan với KOH/C_2H_5OH thu được các anken.
- Viết công thức cấu tạo của các anken.
 - Chọn sản phẩm chính và phụ. Giải thích.
 - Trong phản ứng khử HX hãy cho biết thứ tự ưu tiên nguyên tử H bị tách của phân tử anky halogenua.
 - Xác định sản phẩm Zaiex và sản phẩm Hopman trong phản ứng trên.
 - Điều gì xảy ra với hàm lượng % tương đối của sản phẩm anken theo Zaiex và Hopman khi trong phản ứng khử HX ở trên được thay C_2H_5OH bằng $(CH_3)_3COH$. Giải thích.
- 19.** Biểu thức tốc độ phản ứng khử nước của ancol có xúc tác axit là:
 $V = k[ROH][H^+]$
- Viết cơ chế 3 bước thích hợp với biểu thức tốc độ phản ứng trong phản ứng khử nước của ancol $CH_3CHOHCH_3$ với xúc tác H_2SO_4 .
 - Nhận biết bước chậm và giải thích tại sao?
 - Chứng tỏ biểu thức tốc độ phản ứng này phù hợp với cơ chế.
 - Cho biết tên của cơ chế phản ứng theo IUPAC.

- 20.** Cho phản ứng sau:

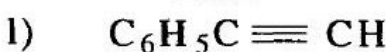
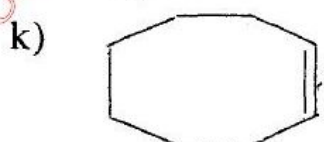
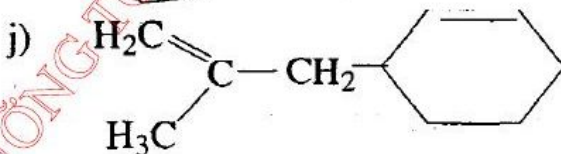
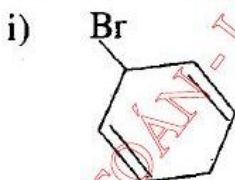
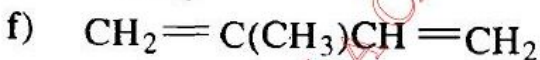
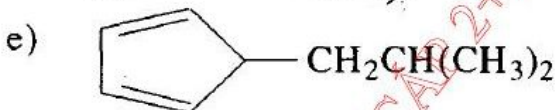
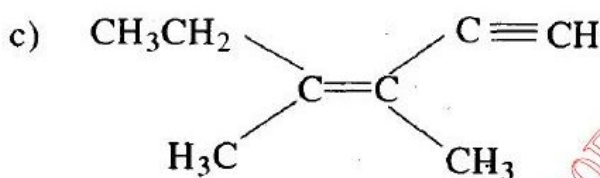
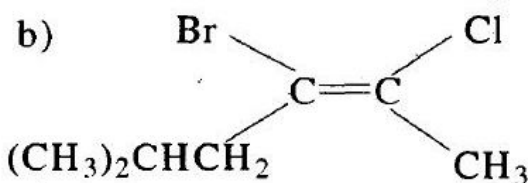
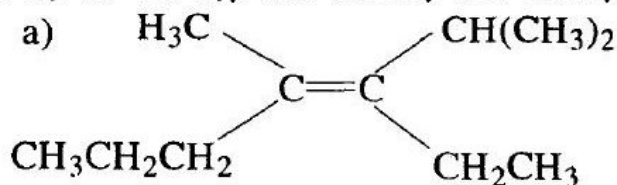


- Viết phương trình phản ứng dạng công thức cấu tạo.
 - Trình bày cơ chế của phản ứng và giải thích.
- 21.** Biểu diễn các cấu hình có thể có của các hợp chất sau:
- S(E)-2-brom hept-3-en
 - penta-1,3-đien
 - trans*-2-metyl-4-etylhept-3-en

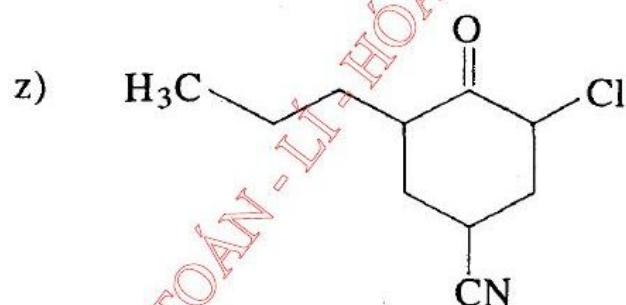
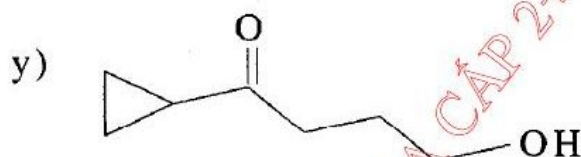
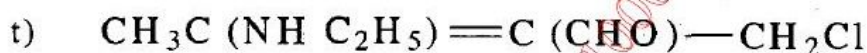
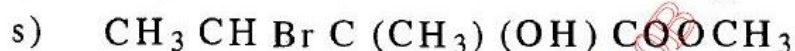
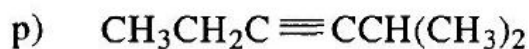
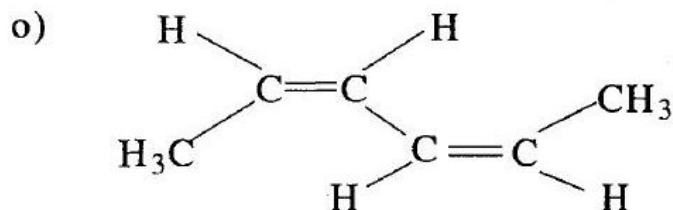
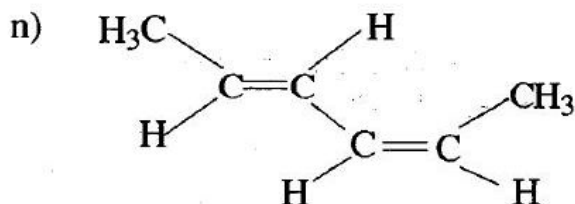
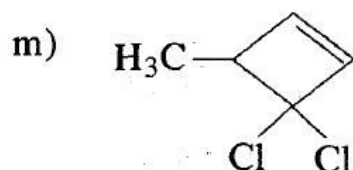
22. Xác định các đồng phân có cùng công thức phân tử sau:

- a) C_4H_8 ; b) C_4H_6 ; c) C_5H_{10} ; d) $C_5H_{12}O$
 e) C_5H_8 (xét các đồng phân mạch hở);
 f) $C_2H_4O_2$; g) C_4H_9Cl ; h) $C_4H_{10}O$; i) $C_4H_{11}N$
 k) $C_7H_8O_2$ (chỉ xét các hợp chất thơm)
 l) $C_3H_5Br_3$; m) $C_3H_6O_2$; n) C_3H_6O (chỉ xét mạch hở).

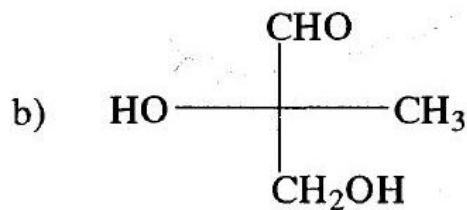
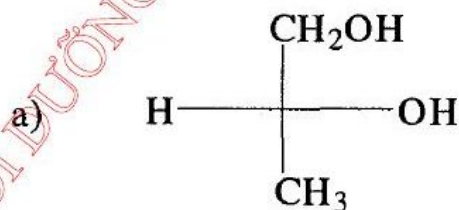
23. Gọi tên các hợp chất sau đây theo danh pháp IUPAC:

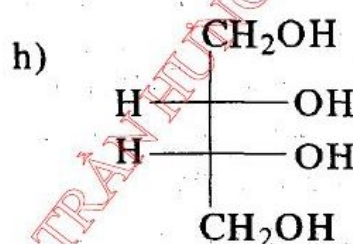
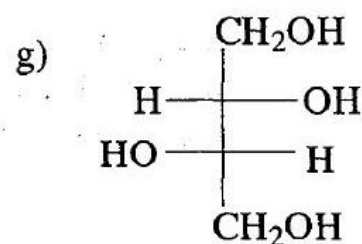
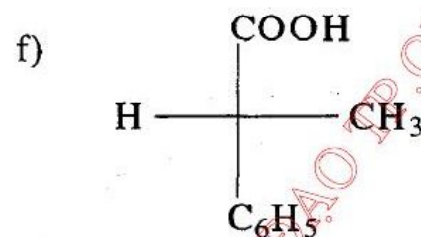
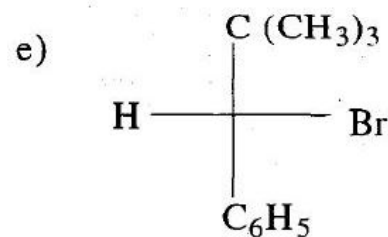
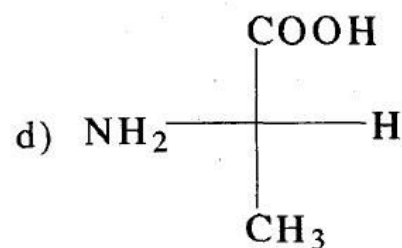
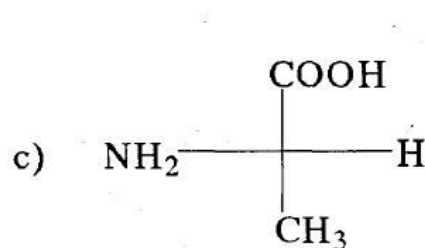


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

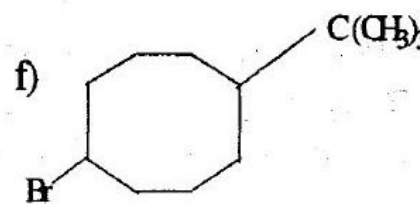
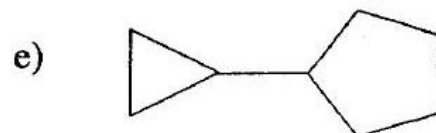
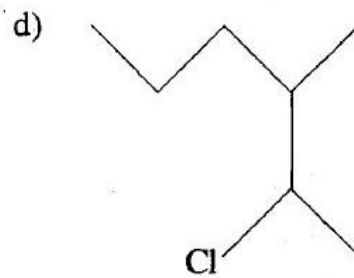
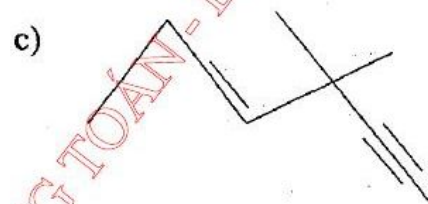
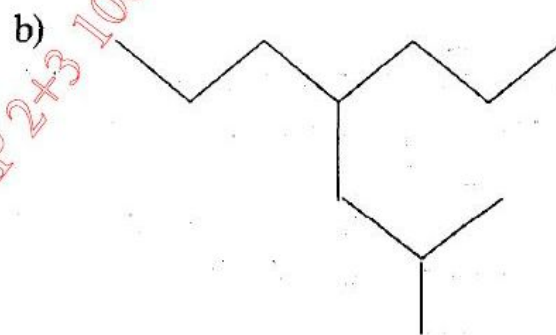
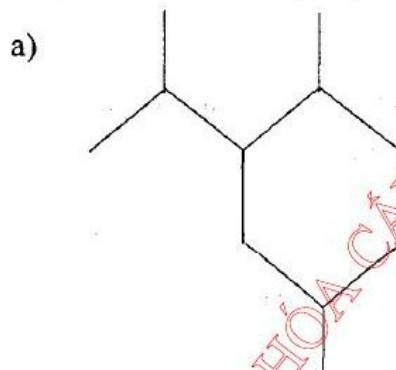


24. Hãy cho biết các hợp chất sau đây có cấu hình R và S:



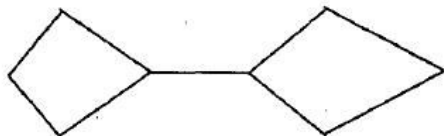


25. Gọi tên theo danh pháp IUPAC các hợp chất sau:

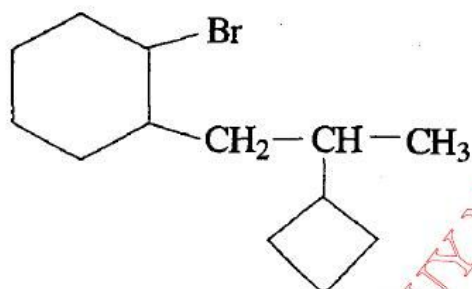


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

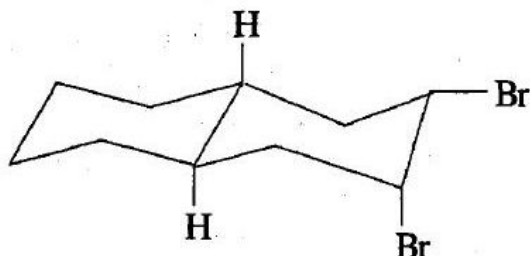
g)



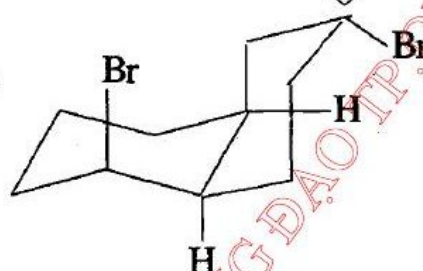
h)



i)



k)



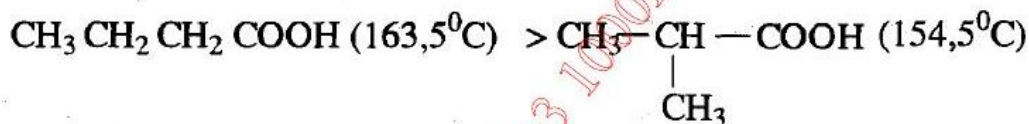
26. Hãy giải thích sự tăng dần nhiệt độ sôi của:

a) pentan ($36,1^{\circ}\text{C}$) < hexan ($68,7^{\circ}\text{C}$) < heptan ($98,4^{\circ}\text{C}$) < octan (126°C).

b) metanol (65°C) < etanol ($78,5^{\circ}\text{C}$) < propanol ($97,2^{\circ}\text{C}$) < butanol (138°C).

27. Hãy điền các giá trị nhiệt độ sôi sau: 240°C , 273°C , 285°C cho 3 đồng phân enzendiol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Giải thích ngắn gọn.

28. Giải thích sự khác nhau về nhiệt độ sôi của:



29. Sắp xếp các chất sau đây theo thứ tự tăng dần tính axit và giải thích:

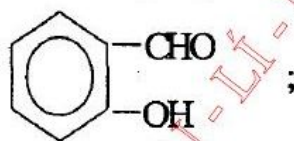
a) CH_3COOH ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

b) $\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ với $n = 0, 1, 2$

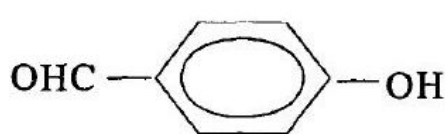
c) $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ với $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{F}$.

30. So sánh nhiệt độ sôi của các chất sau:

a)

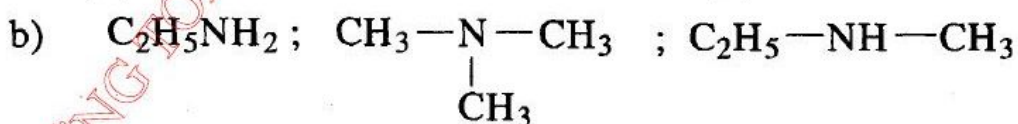


(A)



(B)

b)



(A)

(B)

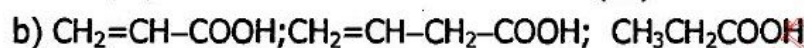
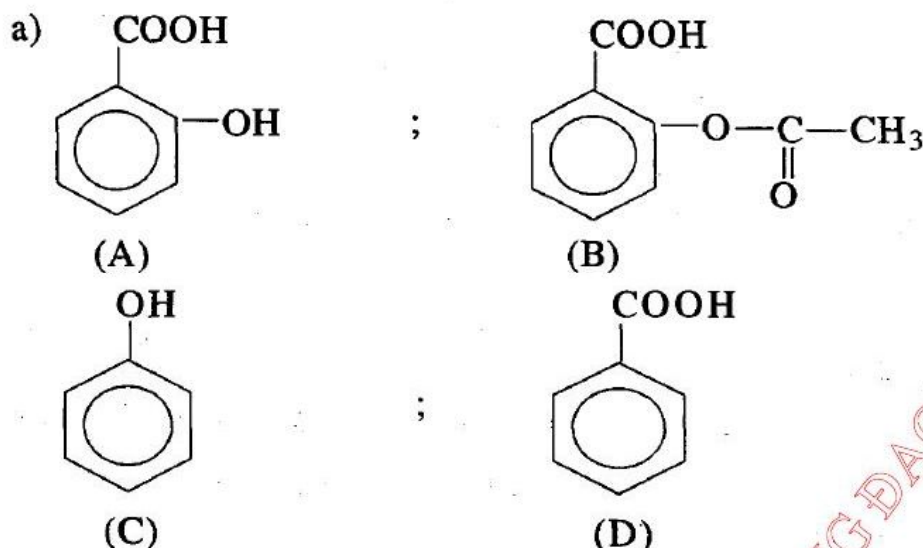
(C)

31. So sánh tính tan trong nước của các chất sau:

a) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$; $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$; $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CHO}$.

b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

32. So sánh tính axit của các chất sau:

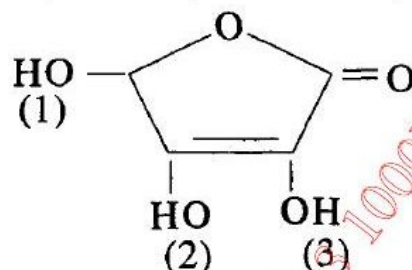


(A)

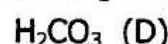
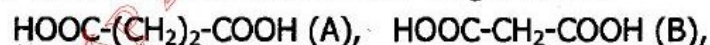
(B)

(C)

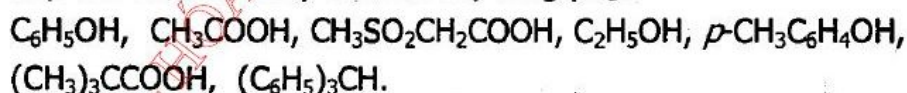
c) Nhóm -OH nào thể hiện tính axit mạnh nhất trong hợp chất sau:



d) So sánh K_1 của các chất và K_2 của các chất sau có giải thích:



33. Hãy sắp xếp các chất sau đây theo thứ tự tăng pK_a :



34. Giải thích tại sao:

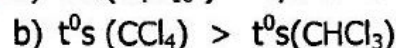
a) Ancol (X) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ có nhiệt độ sôi cao hơn ancol (Y) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$?

b) o -nitrophenol có nhiệt độ sôi và độ tan thấp hơn các đồng phân m - và p - của nó?

c) Đimetylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ sôi ở nhiệt độ cao hơn trimetyl amin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$?

	butan-1-ol	pentan-1-ol	hexan-1-ol
S (g/100gH ₂ O):	7,9	> 2,7	> 0,6

35. Giải thích:



c)	pentan	isopentan	neopentan
t^0_s :	36°C	28°C	10°C

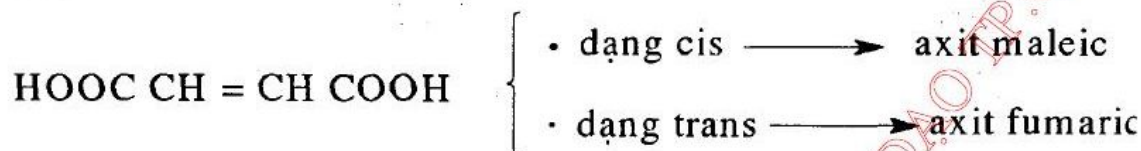
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

d) Ancol butylic isobutylic *sec*-butylic *tert*-butylic
 t^0_s (0C): 117,4 > 108 > 100 > 83

e) *cis*-but-2-en *trans*-but-2-en
 t^0_s : 3,7 0C > 0,88 0C

f) t^0_{nc} (axit fumaric) = 300 0C > t^0_{nc} (axit maleic) = 130 0C

Biết:

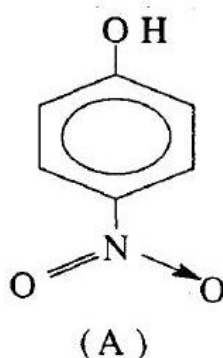


36. Sắp xếp các chất sau đây theo thứ tự tăng dần t^0_s và giải thích:

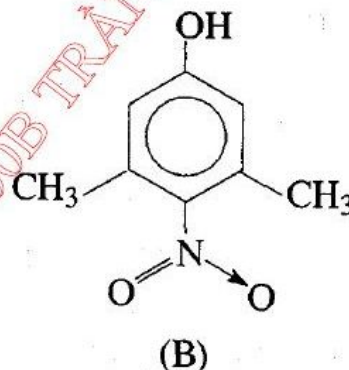
a) CH_3NH_2 ; CH_3OH ; C_2H_6

b) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$

37. Cho hai chất:



và



Hãy cho biết giá trị pK_a nào tương ứng với các chất trên: 7,16 và 8,24.

38. Hãy cho biết từng cặp chất sau, chất nào có nhiệt độ sôi cao hơn? Giải thích.

a) CH_3COOH và CH_3CHO $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

b) CH_3COOH và $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ và CH_3OCH_3

39. Giải thích tại sao ở điều kiện thường, những chất trong từng cặp chất sau có sự khác nhau về trạng thái?

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (chất lỏng) và $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (chất khí).

b) H_2O (lỏng) và H_2S (khí).

40. Ba axit xianxetic (I), β -xianpropionic (II) và α -xianpropionic (III) có các hằng số phân li sau:

(I) $\text{NC-CH}_2\text{-COOH}$

(II) $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

(III) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{COOH}$

K_a (25 0C)

$3,4 \cdot 10^{-3}$

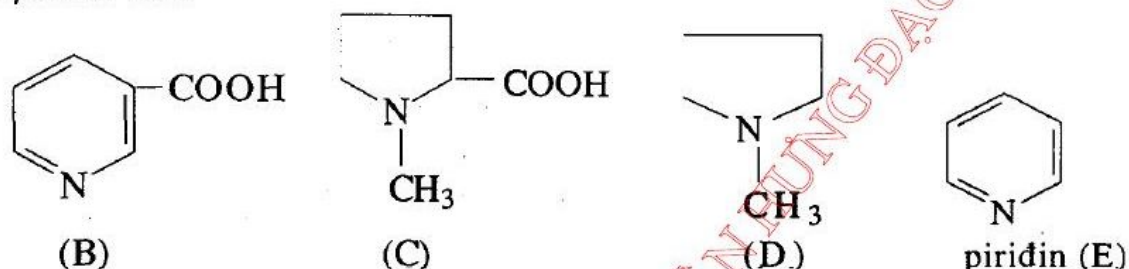
$3,66 \cdot 10^{-5}$

$1,02 \cdot 10^{-4}$

Hãy giải thích tại sao:

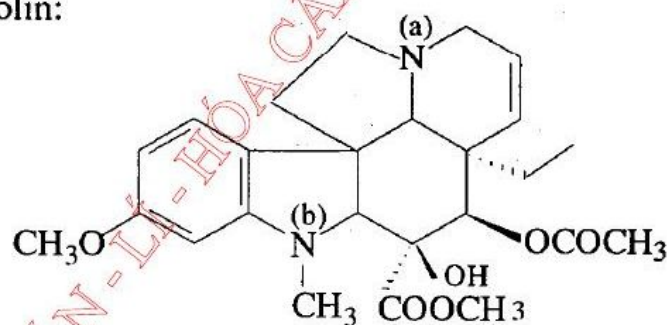
- cả 3 axit này đều có tính axit mạnh hơn axit CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?
- axit (II) yếu hơn (I)?
- axit (III) mạnh hơn (II) nhưng yếu hơn (I)?

41. Từ cây thuốc lá người ta tách được nicotin là chất độc và chất gây nghiện chủ yếu trong thuốc lá có công thức phân tử $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (A). Khi oxi hoá nicotin bằng các tác nhân oxi hoá khác nhau, người ta thu được axit piridin cacboxylic (B). Khi thoái phân nhân piridin của A (qua ba giai đoạn) người ta thu được axit gigrilic (C), để cacboxyl hoá (C) thu được chất (D). Biết công thức cấu tạo B, C, D, E như sau:

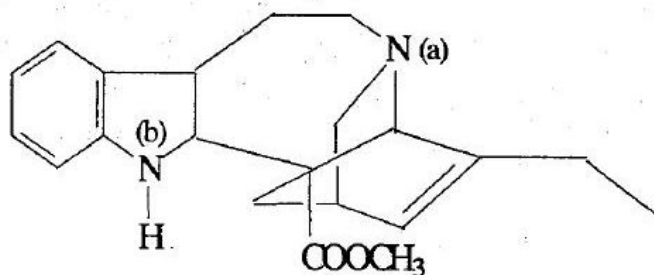


- Xác định CTCT của nicotin.
 - Trong số các chất A, B, C, D, E chất nào tan tốt trong nước? Giải thích?
 - Trong số các chất A, B, C, D, E chất nào phản ứng với dung dịch HCl, dung dịch NaOH. Viết phương trình phản ứng nếu có.
 - So sánh tính bazơ của các chất B và C; D và E? So sánh tính axit của B và C?
 - Cho biết trạng thái lai hoá của N ở nicotin.
- 42.** Hãy xác định tâm bazơ mạnh nhất trong các alkaloid sau:

a) Vindolin:

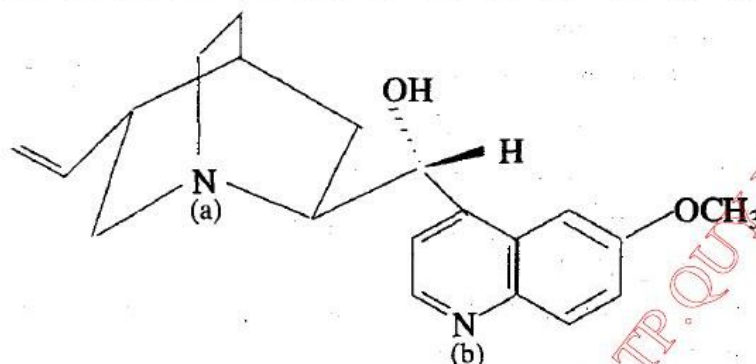


b) Catharantin

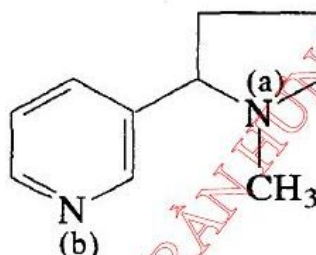


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

c) Quinin :



d) Nicotin :



43. So sánh tính axit của các chất trong mỗi dãy sau (có giải thích):

a) ROH, $\text{CH} \equiv \text{CH}$, NaNH_2

a) phenol, *o*-nitrophenol, *m*-nitrophenol, *p*-nitrophenol.

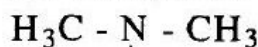
b) $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ và $m\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$

c) $p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ và $m\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$

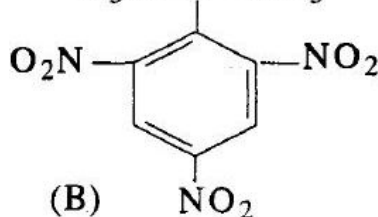
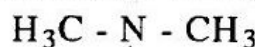
44. Hãy cho biết giá trị $\text{pK}_a = 5,06$ và $9,3$ tương ứng với chất nào trong 2 chất sau đây (có giải thích):

a) N,N-đimetylanilin ;

b) 2,4,6-trinitro-N,N-đimetylanilin



(A)



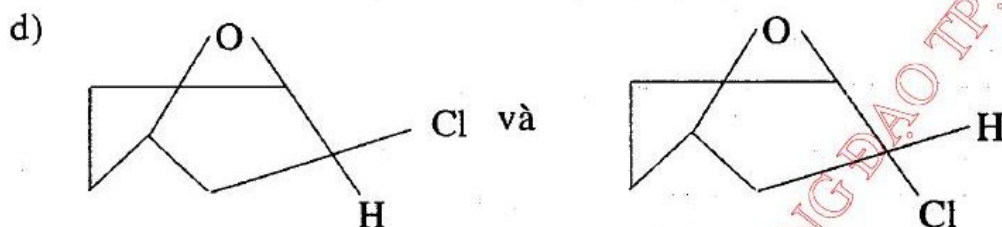
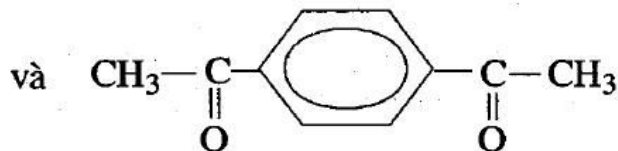
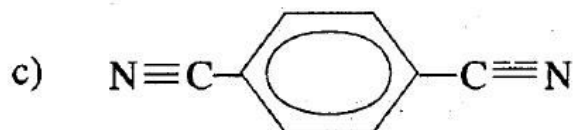
(B)

45. Viết công thức chiếu của tất cả các đồng phân lập thể của axit 2-brom-3-metyl succinic và chỉ ra đâu là những đồng phân đối quang và đâu là những đồng phân không đối quang (đồng phân địa).

46. Hãy cho biết những chất nào trong từng đôi một dưới đây có momen lưỡng cực lớn hơn:

a) *m*- và *p*-clonitrobenzen

b) 3,5- và 3,6-đimetylnitrobenzen



47. Một hợp chất hữu cơ không làm mất màu nước brom, có công thức phân tử là $C_8H_{10}O$.

a) Hợp chất đó có thể thuộc hợp chất nào? Viết công thức cấu tạo tiêu biểu cho mỗi loại.

b) Viết công thức cấu tạo các đồng phân, nếu chất này chỉ tác dụng với kim loại Na và không tác dụng với NaOH.

c) Viết công thức cấu tạo các đồng phân, nếu chất này không tác dụng với kim loại Na và dung dịch NaOH.

48. Giải thích:

a) Vì sao ancol $CH_3CH_2CH_2OH$ có nhiệt độ sôi cao hơn ancol $CH_3CH(OH)CH_3$?

b) Vì sao o-nitrophenol có nhiệt độ sôi và độ tan thấp hơn các đồng phân meta và para của nó?

c) Trong hỗn hợp etanol vào nước có bao nhiêu loại liên kết hiđro? Loại nào bền nhất?

d) Vì sao khi cho etanol vào nước thì thể tích hỗn hợp dung dịch thu được lại giảm so với tổng thể tích hai chất ban đầu?

49. So sánh (có giải thích) nhiệt độ sôi của ancol etylic, ancol propylic, etylclorua, axit axetic và dimetyl ete.

50. Cho 4 chất thơm có nhiệt độ sôi tương ứng sau:

Chất thơm	A	B	C	D
$t^0_s (^0C)$	80	132,1	184,4	181,2

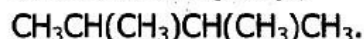
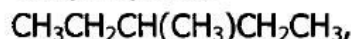
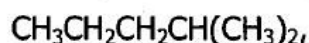
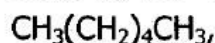
Hãy xác định A, B, C, D là những chất nào trong số các chất sau: $C_6H_5NH_2$, C_6H_5OH , C_6H_5Cl , C_6H_6 ?

51. Hãy gọi tên và sắp xếp các chất sau theo thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi. Giải thích ngắn gọn các cách sắp xếp đó?

$(CH_3)_4C$; $CH_3(CH_2)_4CH_3$; $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$; $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$; $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$.

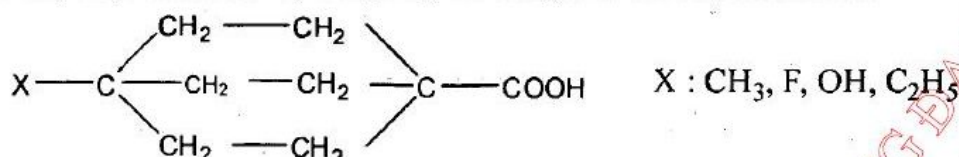
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

52. Trong các hợp chất sau đây, chất nào có nhiệt độ sôi lớn nhất, chất nào có nhiệt độ sôi nhỏ nhất?

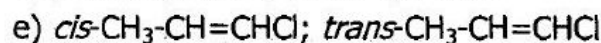
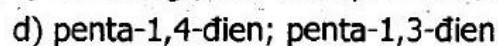
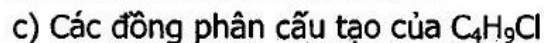
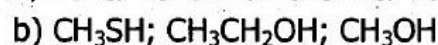


53. Khi oxi hóa etilenglicol bằng HNO_3 thu được hỗn hợp 5 hợp chất hữu cơ (không kể etilenglicol dư). Hãy viết công thức cấu tạo của 5 chất đó và sắp xếp theo thứ tự tăng dần $t^\circ\text{s}$ của chúng.

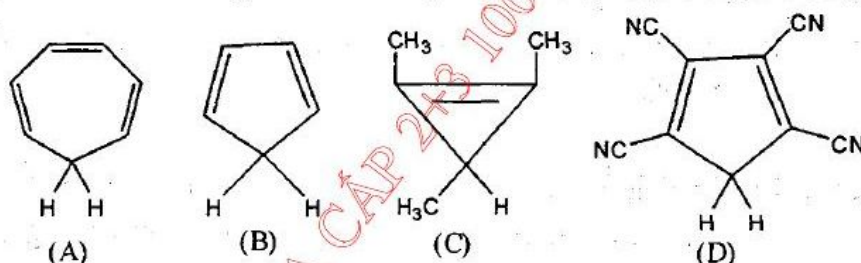
54. Sắp xếp theo thứ tự nhiệt độ sôi tăng dần của các chất sau:



55. So sánh nhiệt độ sôi của các chất trong các dãy sau:

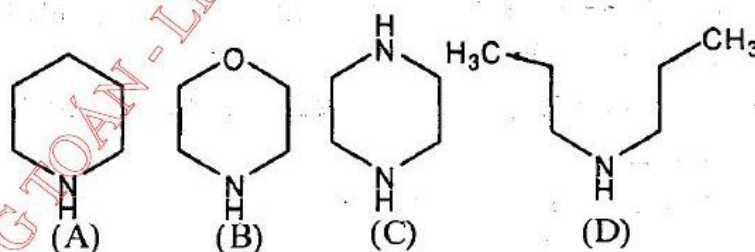


56. Sắp xếp theo chiều tăng dần của nhiệt độ sôi của các chất sau có giải thích?

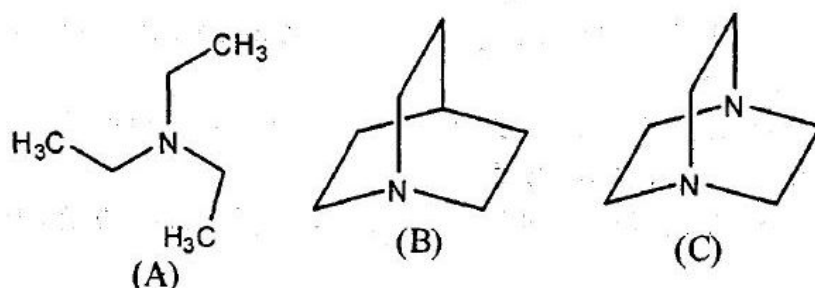


57. Sắp xếp các chất sau theo chiều tăng dần nhiệt độ sôi của các chất sau, có giải thích?

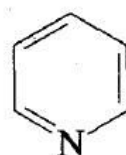
a)



b)

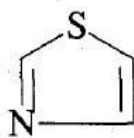


58. Giải thích sự khác nhau về nhiệt độ sôi của các chất:



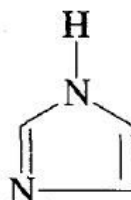
(A)

115°C



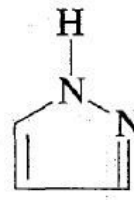
(B)

117°C



(C)

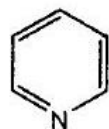
256°C



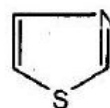
(D)

187°C

59. Sắp xếp các chất sau theo trình tự tăng dần của nhiệt độ sôi:



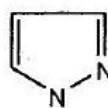
(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

60. Hãy sắp xếp các hợp chất dưới đây theo thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi. Giải thích.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (A), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (B), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$ (C), $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ (D), $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (E).

61. So sánh nhiệt độ sôi của các chất sau:

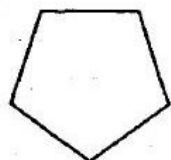
a) Bezandehit; ancol benzylic; *p*-xilen.

b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$.

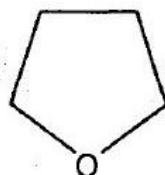
62. Nhiệt độ sôi của $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ lần lượt từng chất là: 12,5°C; 78,3°C; 118°C; 77,1°C. Hãy giải thích vì sao phân tử khối của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($M = 60$) và CH_3COOH ($M = 60$) nhỏ hơn phân tử khối của $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ($M = 64,5$) và $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($M = 88$) nhưng nhiệt độ sôi lại cao hơn và vì sao nhiệt độ sôi của CH_3COOH lại cao hơn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

63. Dựa vào nhiệt độ sôi hãy trình bày các phương pháp vật lí và hóa học tách riêng từng chất sau: benzen ($t^\circ_s = 80^\circ\text{C}$), phenol ($t^\circ_s = 182^\circ\text{C}$), anilin ($t^\circ_s = 184^\circ\text{C}$), ancol benzylic ($t^\circ_s = 220^\circ\text{C}$).

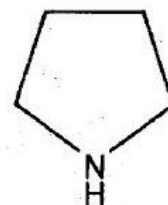
64. So sánh và giải thích nhiệt độ sôi của các chất sau:



xiclopentan



tetrahiđrofuran



pirolidin

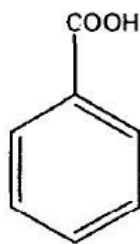
65. So sánh nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:

a) C_6H_6 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$

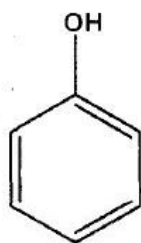
b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{COOH}$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

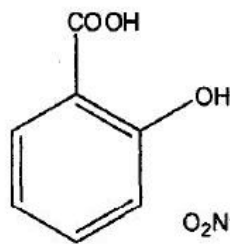
66. So sánh nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:



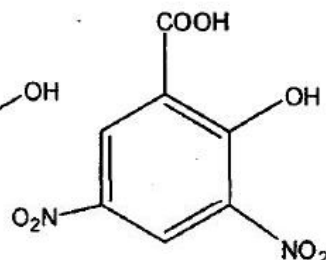
(1)



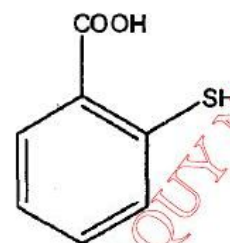
(2)



(3)

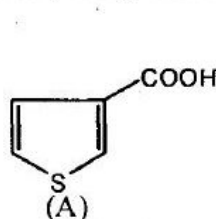


(4)

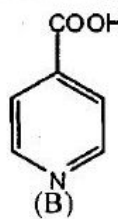


(5)

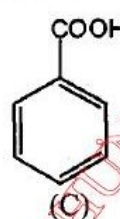
67. Sắp xếp theo trình tự tăng dần điểm nóng chảy của các chất sau, có giải thích:



(A)



(B)



(C)

68. Hãy nêu nguyên nhân dẫn tới sự khác nhau về nhiệt độ nóng chảy của các chất trong bảng sau :

Hợp chất	CH ₃ COOH	HSCH ₂ COOH	HOCH ₂ COOH	H ₂ NCH ₂ COOH
M	60,05	92,11	76,05	75,07
t ^o _{nc} (°C)	17	- 16,5	97	262

69. Giải thích:

a) Tại sao triglixerit có phân tử khối lớn gấp khoảng 3 lần nhưng nhiệt độ nóng chảy thường chỉ xấp xỉ như axit béo tạo ra nó?

b) Vì sao các đisaccarit có nhiệt độ nóng chảy cao hơn các monosaccarit hợp thành?

70. Hãy sắp xếp các chất sau theo chiều tăng dần nhiệt độ nóng chảy và giải thích?

CH₃CH₂CH₂CH₂NH₂ (A), CH₃CH₂CH₂CH₂OH (B), CH₃CH₂OCH₂CH₃ (C),
CH₃CH₂COOH (D), H₂NCH₂COOH (E).

71. Cho 3 chất hữu cơ sau: H₂NCH₂COOH, n-C₄H₉NH₂, C₂H₅COOH. So sánh và giải thích nhiệt độ nóng chảy của chúng?

72. Hãy so sánh độ tan trong nước của:

a) axit pentanoic, axit hexanoic, axit heptanoic.

b) axit benzoic ở 25°C và ở 95°C.

73. Trong một cuốn sách có viết: So với các axit đồng phân hoặc ancol có cùng phân tử khối hoặc phân tử có cùng số nguyên tử cacbon thì este có nhiệt độ sôi và độ tan trong nước thấp hơn hẳn. Thí dụ:

CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	CH ₃ COOC ₂ H ₅
(M = 88), sôi ở 163,5°C	(M = 88), sôi ở 132°C	(M = 88), sôi ở 77°C
Tan nhiều trong nước	Tan ít trong nước	Không tan trong nước

Hãy tra cứu tài liệu xem sự khái quát hóa như trên đúng sai như thế nào?

74. Vì sao các hợp chất như ancol, anđehit, axit cacboxylic, este có chứa 6 - 12 C đều hầu như không tan trong nước, trong khi đó các monosaccarit ($C_6H_{12}O_6$) và disaccarit ($C_{12}H_{22}O_{11}$) đều tan tốt trong nước?

75. Hãy sắp xếp (có giải thích) các dãy chất dưới đây theo chiều tăng dần tính axit:

a) axit axetic, axit lactic, axit acrylic, axit propionic.

b) axit picric, phenol, *p*-nitrophenol, *p*-cresol.

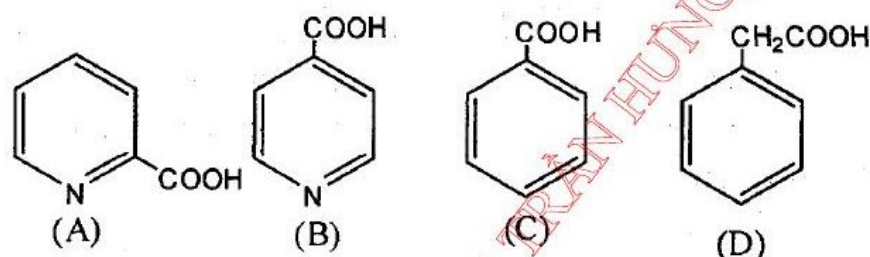
c) CH_3COOH , $ClCH_2COOH$, $Cl_2CHCOOH$, Cl_3CCOOH , F_3CCOOH

d) C_6H_5OH , *p*- $CH_3O-C_6H_4-OH$, *p*- $NO_2-C_6H_4-OH$, *p*- $CH_3-CO-C_6H_4-OH$.

76. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong dãy sau:

a) axit benzoic, axit phenyletanoic, axit 3-phenylpropanoic, axit xiclohexyletanoic, 1-metylciclohexanecarboxylic.

b)



77. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các hợp chất sau: CH_3CH_2COOH , $CH_3CH_2CH(CH_3)OH$, $CH_3CHBrCOOH$, $CH_3CH_2NH_2$

78. Hãy giải thích vì sao phân tử C_2H_5OH và CH_3COOH đều chứa nhóm hydroxyl nhưng chỉ có CH_3COOH có tính axit?

79. a) Giải thích tại sao nguyên tử H trong nhóm -OH của ancol có tính linh động nhưng ancol lại không có tính axit như những axit hữu cơ cũng như axit vô cơ chứa oxi?

b) Giải thích tại sao glixerol hoà tan được $Cu(OH)_2$ nhưng ancol etylic lại không có tính chất đó?

80. Cho hỗn hợp đẳng phân tử gồm axit benzoic và axit *p*-metoxibenzoic tác dụng với hỗn hợp HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc. Viết công thức cấu tạo hai sản phẩm chính gồm mononitro và cho biết chất nào tạo với số mol nhiều hơn? Hãy so sánh tính axit của các chất gồm hai axit đầu và hai sản phẩm, giải thích?

81. So sánh tính axit của các chất dưới đây và giải thích ngắn gọn:

a) Axit bixiclo[1.1.1]pentan-1-carboxylic (A) và axit 2,2-dimetylpropanoic (B)

b) $C_6H_5CO_2H$ (E), $C_6H_5CO_3H$ (F) và $C_6H_5SO_3H$ (G)

82. Tính bazơ của một số hợp chất hữu cơ chứa nitơ có cấu tạo tương quan được nêu như sau:

Hợp chất	Cấu tạo	pKa	Hợp chất	Cấu tạo	pKa
piridin		5,7	anilin		4,58

pirol		0,40	xiclohexylamin		10,64
porolidin		11,20	<i>p</i> -aminopiridin		9,11
morpholin		8,33	<i>m</i> -aminopiridin		6,03
piperidin		11,11			

c1ccoc1
$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$
O=C1C=CC(=O)O1OCC1=CC=CC=C1OO=C1C=CC(=O)O1
$$\text{OH}$$

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

$$\rightarrow m_H = \frac{0,63}{18,0} \cdot 2,0 = 0,070g.$$
$$0,05 \leftarrow \frac{5,00}{100} = 0,05$$
$$\Rightarrow \%m_C = \frac{0,600}{0,67} \cdot 100 = 89,55\%$$

220

$$3. M_{\text{limonen}} = 4,690.29,0 = 136 \text{ g/mol} \rightarrow C_xH_y$$

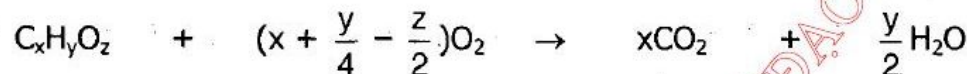
$$x : y = \frac{88,235}{12,0} : \frac{11,765}{1,0} = 5 : 8$$

$$\rightarrow \text{CTĐGN: } C_5H_8 \rightarrow (C_5H_8)_n = 136 \rightarrow n = 2$$

$$\rightarrow \text{CTPT: } C_{10}H_{16}$$

$$4. V_A = V_{O_2} \rightarrow n_A = n_{O_2} = \frac{0,16}{32,0} = 0,0050 \text{ mol}$$

$$\rightarrow M_A = \frac{0,30}{0,0050} = 60 \text{ g/mol.}$$



1

x

 $\frac{y}{2}$

0,0050

$$\frac{0,44}{44} = 0,0$$

$$1 \frac{0,18}{18} = 0,01$$

$$\rightarrow \frac{1}{0,0050} = \frac{x}{0,010} = \frac{y/2}{0,010} \rightarrow x = 2; y = 4$$

$$\rightarrow \text{CTPT: } C_2H_4O_z \rightarrow 28,0 + 16,0z = 60 \rightarrow z = 2$$

$$\rightarrow \text{CTPT: } C_2H_4O_2$$

$$5. \text{Anenol: } C_{10}H_{12}O.$$

$$6. a) \text{ Phương pháp chiết.}$$

$$b) \text{ Phương pháp chưng cất.}$$

$$c) \text{ Phương pháp chiết.}$$

$$d) \text{ Phương pháp kết tinh.}$$

7. Hiện tượng: Nước trong mật ong bay hơi làm kết tinh đường glucozơ, fructozơ. Để chứng tỏ những hạt rắn là chất hữu cơ ta đem những hạt rắn đó đốt, nếu cháy và hóa than thì chất đem đốt là chất hữu cơ.

$$8. a) \text{ CTPT: } C_xH_yO_zN_tBr_v$$

$$\begin{aligned} \rightarrow x : y : z : t : v &= \frac{45,70}{12} : \frac{1,90}{1} : \frac{7,60}{16} : \frac{6,70}{14} : \frac{38,10}{80} \\ &= 3,808 : 1,900 : 0,475 : 0,479 : 0,476 \\ &= 8 : 4 : 1 : 1 : 1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{CTĐGN của "phẩm đỏ" là: } C_8H_4ONBr.$$

$$b) \text{ Vì phân tử "phẩm đỏ" có 2 nguyên tử Br} \rightarrow \text{CTPT của "phẩm đỏ" là } (C_8H_4ONBr)_2 \text{ hay } C_{16}H_8O_2N_2Br_2.$$

$$9. a) \text{ CTPT: } C_xH_yO_zN_t$$

$$\%m_O = 100 - (54,8 + 4,8 + 9,3) = 31,1\%$$

$$\Rightarrow \frac{12x}{54,8} = \frac{y}{4,8} = \frac{16z}{31,1} = \frac{14t}{9,3} = \frac{153}{100} \rightarrow x = 7, y = 7, z = 3, t = 1$$

$$\rightarrow \text{CTPT (A): } C_7H_7O_3N.$$

b) Phân tử khối là số lẻ vì nguyên tố nitơ có hóa trị lẻ, nên số nguyên tử H là số lẻ.

10. Phenolphthalein: $C_{20}H_{14}O_4$.

14. Đặt CTTQ: $C_xH_yO_zN_t$

$$x : y : z : t = \frac{53,45}{12} : \frac{7,01}{1} : \frac{30,62}{16} : \frac{8,92}{14} = 7 : 11 : 3 : 1$$

parametadion có CTPT dạng: $(C_7H_{11}O_3N)_n = 157$

→ $n = 1$ → CTPT của parametadion là $C_7H_{11}O_3N$.

Phân tử khối của parametadion là số lẻ vì có số nguyên tử H là số lẻ.

15. Xét công thức $C_xH_yO_zN_tX_v$ (X là halogen).

Đặc điểm:

- Tất cả các liên kết đều là liên kết cộng hóa trị, mỗi liên kết đều do một cặp electron dùng chung tạo nên.
- Trong hợp chất: C hóa trị 4 (sử dụng 4 electron hóa trị)
N hóa trị 3 (sử dụng 3 electron hóa trị)
O hóa trị 2 (sử dụng 2 electron hóa trị)
H và X hóa trị 1 (sử dụng 1 electron hóa trị).
- Khi hợp chất đóng vòng tương đương với việc tạo thêm một liên kết cộng hóa trị (sử dụng 2 electron dùng chung).
- Chỉ có các nguyên tử có hóa trị ≥ 2 mới có khả năng tạo liên kết π hoặc đóng vòng, các nguyên tử hóa trị 1 không có khả năng này.

Chứng minh:

- Tổng số nguyên tử có hóa trị ≥ 2 là: $z + t + x$.
- Tổng số electron hóa trị tham gia tạo liên kết là: $n_1 = 2z + 3t + 4x$
- Tổng số liên kết σ giữa các nguyên tử có hóa trị ≥ 2 là: $(z + t + x) - 1$
- Tổng số liên kết $\sigma + \pi$ (vòng) = $z + t + x - 1 + a$.
- Tổng số electron đã dùng tạo các liên kết này là: $n_2 = 2(z + t + x - 1 + a)$.
- Số electron còn lại tham gia tạo liên kết σ với các nguyên tử hóa trị 1 chính là bằng tổng số nguyên tử H và X: $y + v = n_1 - n_2 = t + 2x + 2 - 2a$

$$\Rightarrow a = \frac{2x + 2 + t - (y + v)}{2} \text{ (đpcm).}$$

Nhận xét: Công thức trên được chứng minh khi giả thiết tất cả các liên kết cộng hóa trị (dùng chung 2 electron), do đó đối với hợp chất ion, công thức đã cho không còn đúng nữa. Ví dụ:

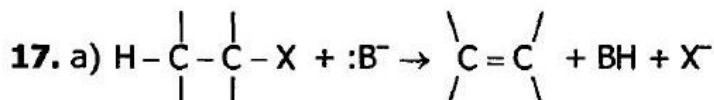
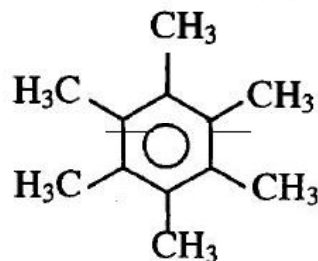
$$CH_3COONH_4 \text{ có } a = \frac{2 \cdot 2 + 2 + 1 - 7}{2} = 0 \text{ nhưng trong phân tử } CH_3COONH_4 \text{ luôn}$$

có 1 liên kết π .

16. Vì A là hợp chất hữu cơ → có một nguyên tố là cacbon. Xác định nguyên tố còn lại. Do A có phổ cộng hưởng từ proton → có hydro. Trên phổ khối của A, pic có khối lượng lớn nhất là 162

$$\rightarrow C_xH_y = 162 \rightarrow 12x + y = 162 \rightarrow x = 12, y = 18 \rightarrow C_{12}H_{18}$$

Tìm CTCT của A: Do trên phổ cộng hưởng từ proton của A chỉ có một tín hiệu duy nhất nên 18 nguyên tử H phải bình đẳng nhau xét về mặt cấu tạo $\rightarrow$ CTCT của A phải là:

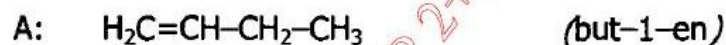
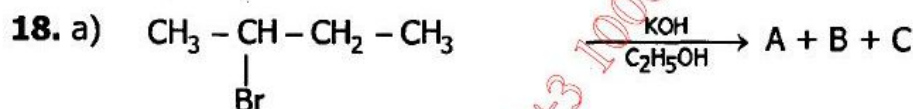


b) Tách H^+ và X^- từ 2 nguyên tử C cạnh nhau $\rightarrow$ phản ứng tách β (khử β). Phản ứng theo cơ chế tách lưỡng phân tử (E_2).

c) KOH trong C_2H_5OH (viết tắt là KOH/EtOH) hoặc $C_2H_5OK/EtOH$.

d) X^- phản ứng là bazơ Bronsted rất yếu như Cl^- , Br^- , I^- (không phải F^-) và các sunfonat este $RS(O_2)O^-$. Bazơ càng yếu thì nhóm X^- càng dễ ra đi.

e) Với ROH thì nhóm ra đi là OH^- , một bazơ mạnh, nên phản ứng không thể tiến hành được.



b) Sản phẩm chính ưu tiên tạo ra anken có độ bền lớn hơn (Csp^2 ở nối đôi liên kết với nhiều nhóm thế R có hiệu ứng đẩy electron).

Từ đó:

- A là sản phẩm phụ bởi có 1 gốc R (CH_3CH_2-) và kém bền hơn sản phẩm cis hay trans có 2 gốc R (CH_3-).

- C là sản phẩm chính vì dạng *trans* bền hơn dạng *cis* do 2 nhóm CH_3 ở xa nhau nên ổn định hơn (tương tác đẩy kém hơn).

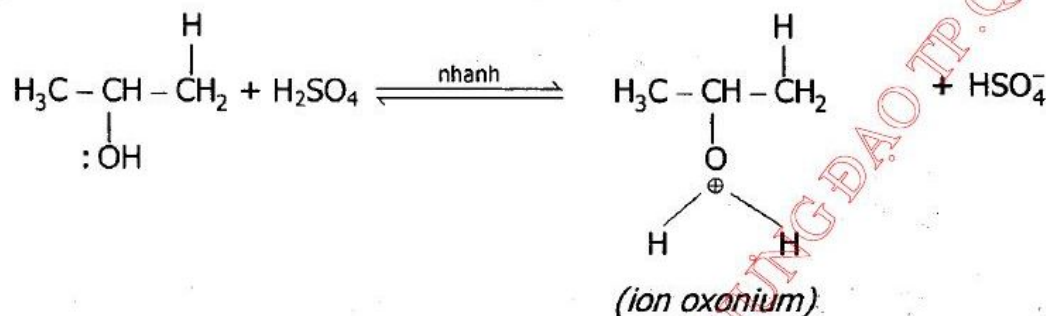
c) Thứ tự ưu tiên là nguyên tử H liên kết với C bậc III > bậc II > bậc I (quy tắc Zaitsev).

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

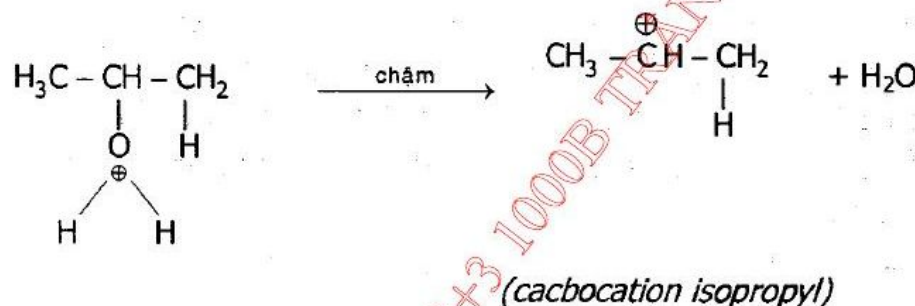
d) Sản phẩm có nhiều nhóm thế (B, C) là sản phẩm Zaixep. Sản phẩm có ít nhóm thế nhất (A) là sản phẩm Hopman.

e) % của but-1-en (A) tăng do sự án ngữ không gian của nhóm $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$ đã làm cho nó gặp khó khăn khi tấn công vào vị trí H của C bậc II. Kết quả là tốc độ phản ứng tạo B, C nhỏ lại và H của C bậc I có ưu thế bị khử do ít bị ngăn cản nên % của A tăng lên.

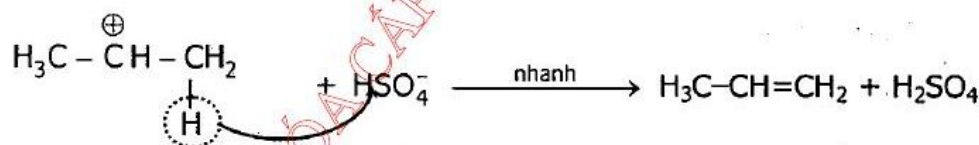
19. a) Bước 1:



Bước 2:



Bước 3:



b) Bước 2 là bước chậm quyết định tốc độ phản ứng vì quá trình gãy liên kết đòi hỏi năng lượng cao.

c) Vì chất trung gian không thể xuất hiện trong biểu thức tốc độ phản ứng, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$ được thay bằng chất ban đầu $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. Trong các loại phản

ứng, ta biết rằng phản ứng axit-bazơ là nhanh nhất nên ở bước 1 tạo $[\text{ROH}_2]^+$ nhanh và thuận nghịch:

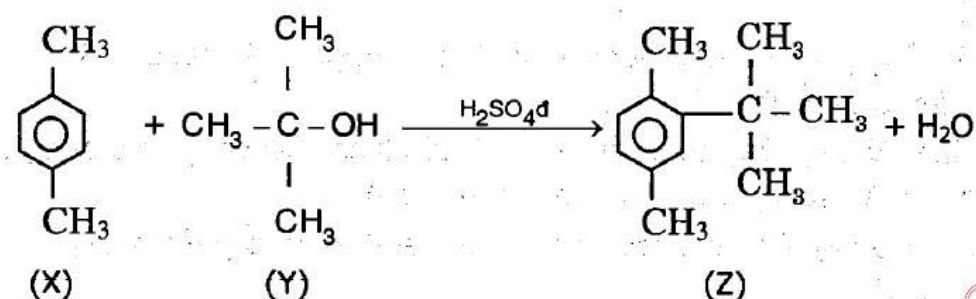
$$k_1 = \frac{[\text{ROH}_2^+]}{[\text{ROH}][\text{H}^+]} \rightarrow [\text{ROH}_2^+] = k_1[\text{ROH}][\text{H}^+]$$

thay vào biểu thức tốc độ phản ứng ở bước 2 (chậm) ta có:

$$V = k_2[\text{ROH}_2^+] = k_2 \cdot k_1[\text{ROH}][\text{H}^+] = k[\text{ROH}][\text{H}^+].$$

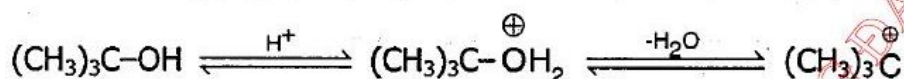
d) Tách đơn phân tử (E1).

20. a) Viết phương trình phản ứng:

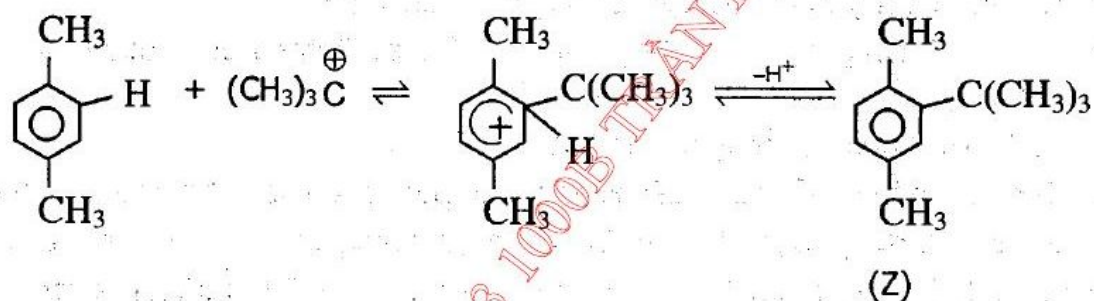


b) Cơ chế phản ứng:

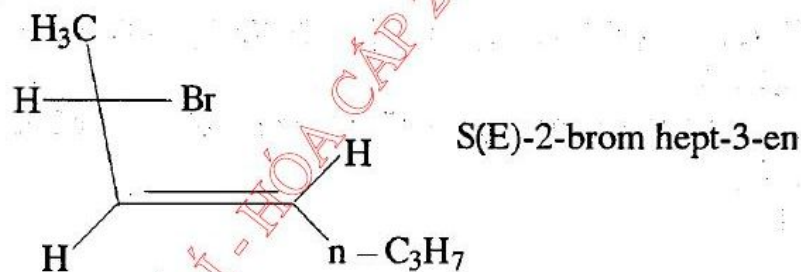
- Ancol tert-butyl tác dụng với H^+ (H_2SO_4) tạo ion oxoni, bị tách nước tạo thành cacbocation:



- Cacbocation là tác nhân electrophin sẽ tham gia phản ứng thế ở vị trí ortho trên vòng thơm (S_EAr), tách H^+ tạo sản phẩm (Z):



21. a)

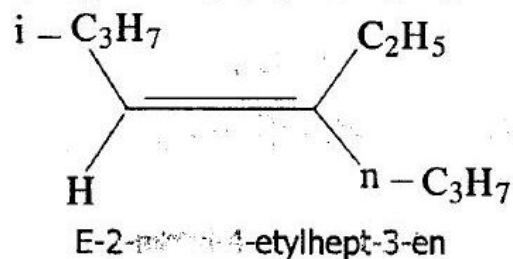


b) Có 2 loại đồng phân Z và E.

Z: S-cis-Z-penta-1,3-đien và S-trans-Z-penta-1,3-đien

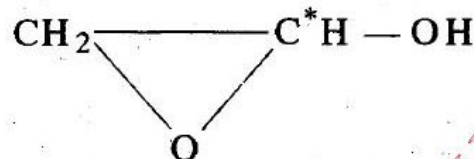
E: S-cis-E-penta-1,3-đien và S-trans-E-penta-1,3-đien

c) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

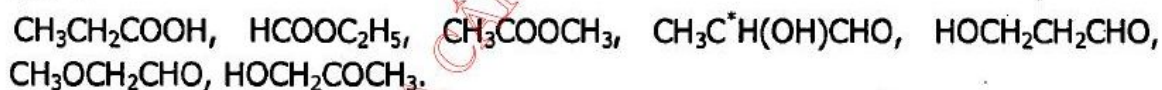


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

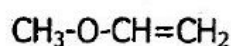
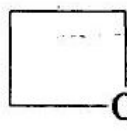
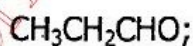
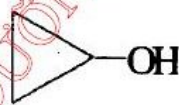
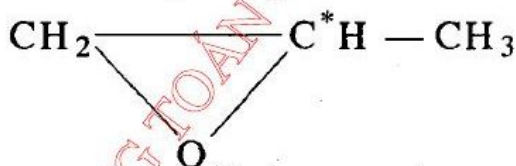
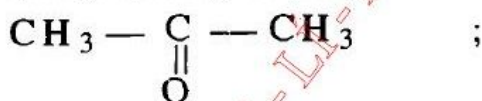
22. a) C_4H_8 : 6 đồng phân cấu tạo và cấu hình (mạch hở là 3, mạch vòng là 2, cấu hình là 2).
 b) C_4H_6 : 9 đồng phân (4 loại không vòng, 5 loại vòng, 2 cấu dạng là *S-cis*-buta-1,3-đien và *S-trans*-buta-1,3-đien).
 c) C_5H_{10} : Loại không vòng có 5 cấu tạo và 2 cấu hình, loại vòng có 5 đồng phân quang học: 1 cặp đối quang (*trans*) + 1 mezo (*cis*).
 d) $C_5H_{12}O$: 14 đồng phân cấu tạo (8 ancol + 6 ete), 6 đồng phân quang học (có 3 hợp chất có C^*).
 e) C_5H_8 : có 8 đồng phân cấu tạo (3 ankin + 5 đien).
 f) $C_2H_4O_2$: có 6 đồng phân (cả vòng và không vòng có một nhóm chức và nhiều nhóm chức), có 2 đồng phân quang học với 1 nguyên tử C^* :



- g) C_4H_9Cl : 4 đồng phân cấu tạo, 2 đồng phân quang học
 h) $C_4H_{10}O$: 7 đồng phân cấu tạo (4 ancol + 3 ete), 2 đồng phân quang học với một ancol có 1 C^* .
 i) $C_4H_{11}N$: 8 đồng phân amin các bậc.
 k) C_7H_8O : 5 đồng phân (3 là dẫn xuất của phenol, 1 là ancol thơm và 1 là ete).
 l) $C_3H_5Br_3$: 5 đồng phân cấu tạo, 2 đồng phân quang học với 1 nguyên tử C^* .
 m) $C_3H_6O_2$ (chỉ xét mạch hở): có 7 đồng phân cấu tạo, 2 đồng phân quang học ($1C^*$):

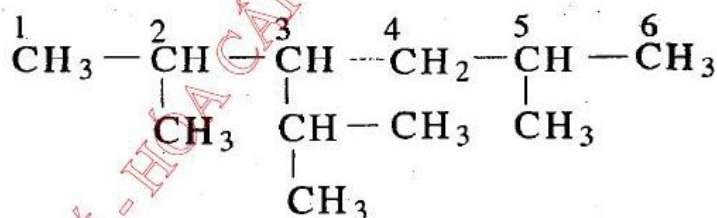


- n) C_3H_6O : chỉ xét các đồng phân bền : có 7 đồng phân cấu tạo, 2 đồng phân quang học ứng với ($1C^*$):



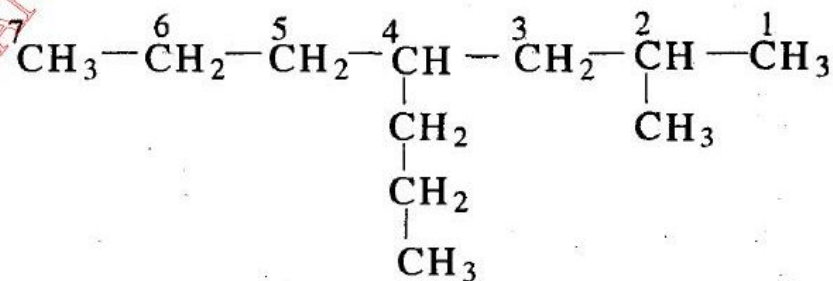
23. a) *trans*-3-etyl-2,4-đimetylhept-3-en
 b) *cis*-2-clo-3-brom-5-metylhex-2-en

- c) *cis*-3,4-đimetylhex-3-en-1-in
 d) *trans*-xicloocten
 e) 5-isobutylxiclopenta-1,3-đien
 f) 2-metylbuta-1,3-đien
 g) 2-clobuta-1,3-đien
 h) 2,5-đimetylhex-3-in
 i) 5-bromxiclohexa-1,3-đien
 j) 3-(2-metyl-2-propenyl)xiclohexen
 k) xiclooctin
 l) phenyl axetilen (hay etinyl benzen)
 m) 3,3-điclo-4-metylxiclobuten
 n) *trans, cis*-hexa-2,4-đien
 o) *cis, cis*-hexa-2,4-đien
 p) 2-metylhex-3-in
 q) 2-metylbutan-1-ol
 r) axit 2-metylbut-2-enoic
 s) metyl-2-hidroxi-2-metyl-3-brombutanoat
 t) 2-clometyl-3-etylaminbut-2-enal
 x) 2-metyl-2-propylbut-3-en-1-ol
 y) 1-xiclopropyl-4-hidroxi-2-metylbutan-1-on
 z) 2-clo-4-xian-6-propyl-xiclohexanon
24. a) R ; b) S ; c) S ; d) S ; e) R ; f) R ; g) (2S,3S) ; h) (2S,3R).
25. a)



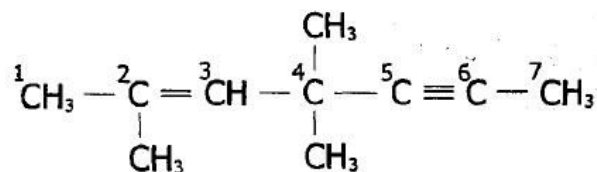
2,5-đimetyl-3-isopropylhexan

b)



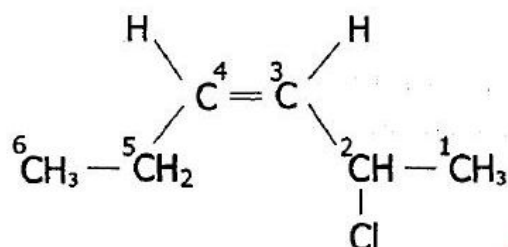
2-metyl-4-propyl heptan hay 2-metyl-4-propyl heptan

c)



2,4,4-trimetylhept-2-en-5-in hay 2,4,4-trimetylhept-2-en-5-in.

d)



Z-2-clo-3-metyl hex-3-en.

e) xiclopropyl xiclopentan

f) *cis* hoặc *trans*-1-brom-5-*tert*-butyl xiclo octan

g) bixiclobutyl

h) cis hoặc trans-1-brom-2(2-xiclobutylpropyl)xiclohexan

i) 2e,3a-đibrom-*trans*-đecalin (hoặc 2a,3e)

k) cis-2-brom-*trans*-5-brom-*cis*-decalin

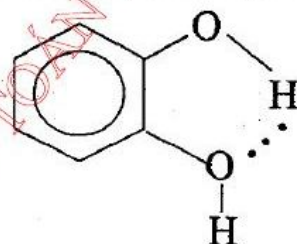
hoặc *trans*-1-brom-*cis*-6-brom-*cis*-~~decalin~~

Đs. a) không có liên kết hiđro $\rightarrow t^0$ s tăng theo M.

b) tất cả đều có liên kết hiđro $\rightarrow t^0$ tăng theo độ bền liên kết hiđro (tỉ lệ với khối lượng M).

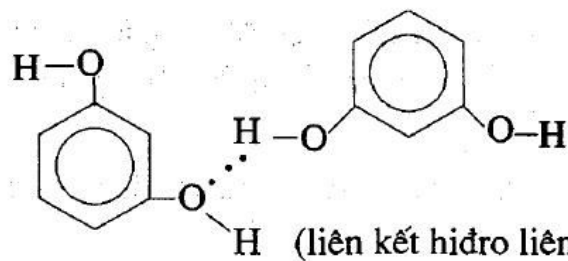
27. Ta có: *ortho*-(240°C) < *meta*-(273°C) < *para*-(285°C)

Giải thích: Đồng phân ortho- có 2 nhóm OH cạnh nhau là điều kiện thuận lợi để tạo liên kết hiđro nội phân tử, liên kết này không làm tăng lực hút giữa các phân tử nên nhiệt độ sôi thấp nhất:



(... liên kết hiđro nội phân tử)

Các đồng phân *meta*- và *para*- chỉ có liên kết hiđro liên phân tử, nhưng liên kết của đồng phân *para*- bền hơn do đó nhiệt độ sôi cao hơn:



28. Trong cùng một dãy chất thì chất nào có cấu tạo càng phân nhánh (diện tích bề mặt phân tử càng giảm) → lực phân tán london càng yếu → t^0_s càng giảm.

29. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

b) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} < \text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOH} < \text{CF}_3\text{COOH}$

c) $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} < p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} < p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$

30. a) (B) > (A) b) (A) > (C) > (B)

31. a) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} > \text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{CHO} > \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$

b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

32. a) (C) < (D) < (B) < (A)

b) (C) < (A) < (B)

c) Tính axit của (2) mạnh nhất do có hiệu ứng liên hợp.

d) k_1 : (C) > (B) > (A) > (D)

k_2 : (C) > (A) > (B) > (D).

33. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH} < \text{CH}_3\text{COOH} < (\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$.

34. a) X và Y đều tạo được liên kết hidro nhưng diện tích bề mặt phân tử của X lớn hơn của Y nên lực phân tán london mạnh hơn → $t^0_s(\text{X}) > t^0_s(\text{Y})$.

b) Đồng phân $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ tạo liên kết hidro nội phân tử nên có nhiệt độ sôi và độ tan trong nước thấp hơn các đồng phân m - và p - của nó có liên kết hidro liên phân tử giữa chúng và với nước.

c) Dimetylamin có liên kết hidro liên phân tử bền hơn trimetylamin do hiệu ứng không gian của các gốc R.

d) Độ tan giảm theo chiều tăng mạch cacbon của các gốc R (tính kỵ nước tăng).

35. a) Ankan không có liên kết hidro do đó t^0_s thấp hơn ancol có liên kết hidro liên phân tử.

b) Phân tử CCl_4 có diện tích bề mặt phân tử lớn hơn CHCl_3 nên có t^0_s cao hơn.

c) Mạch cacbon càng phân nhánh → diện tích bề mặt phân tử càng giảm → t^0_s càng giảm.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

d) 4 chất đều có liên kết hiđro liên phân tử do đó nhiệt độ sôi giảm theo sự giảm diện tích bề mặt phân tử → gốc R càng phân nhánh → t^0_s càng giảm.

e) $v(\text{cis}) > v(\text{trans}) \rightarrow t^0_s(\text{cis}) > t^0_s(\text{trans})$.

f) Do cấu trúc mạng tinh thể của dạng trans chặt khít hơn so với dạng cis nên $t^0_{nc}(\text{trans}) > t^0_{nc}(\text{cis})$.

36. a) $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < \text{CH}_3\text{OH}$.

Giải thích: C_2H_6 không có liên kết hiđro nên t^0_s thấp nhất. Do $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{N}}$ nên liên kết hiđro của CH_3OH bền hơn $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow t^0_s(\text{CH}_3\text{OH}) > t^0_s(\text{CH}_3\text{NH}_2)$.

b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Giải thích: Liên kết hiđro liên phân tử của ancol là bền nhất nên t^0_s cao nhất. Diện tích bề mặt phân tử của $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ lớn hơn $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nên lực phân tán London mạnh hơn → t^0_s cao hơn.

37. Nhóm $-\text{NO}_2$ ở vị trí para sẽ làm tăng mạnh tính axit do có hiệu ứng -C và -I. Tuy nhiên nếu ở các vị trí ortho đối với $-\text{NO}_2$ có những nhóm $-\text{CH}_3$ thì tính axit sẽ giảm do 2 nhóm đó đã gây *hiệu ứng không gian loại II*, làm giảm sự liên hợp giữa $-\text{NO}_2$ và vòng benzen, do đó làm giảm hiệu ứng -C của nó $\Rightarrow pK_a(\text{A}) = 7,16$ và $pK_a(\text{B}) = 8,24$.

38. Bạn đọc tự giải (dựa vào liên kết hiđro liên phân tử).

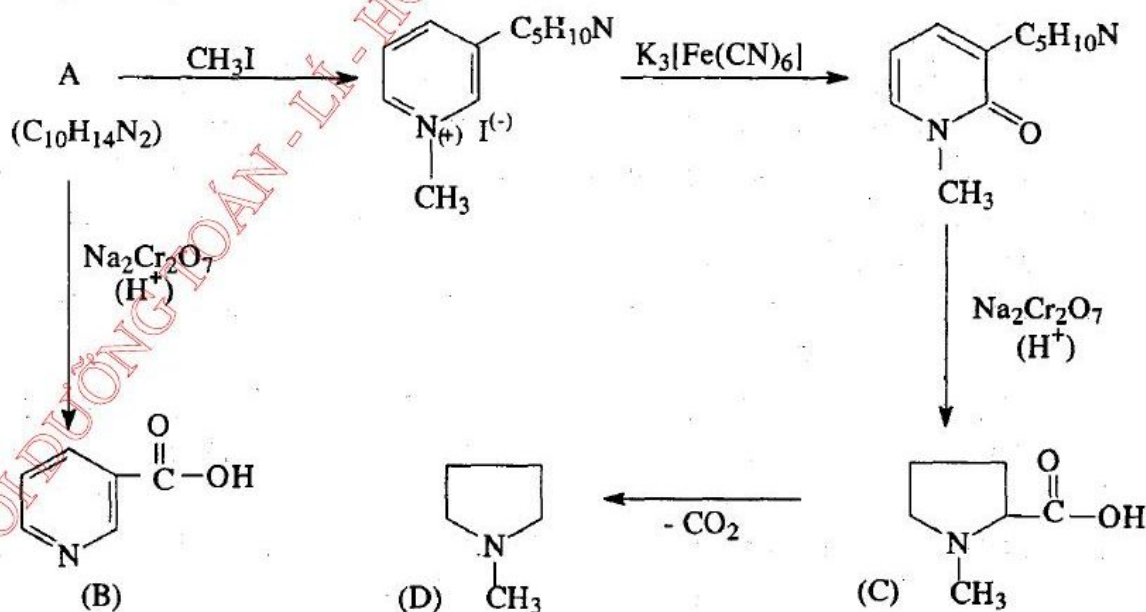
39. Bạn đọc tự giải (dựa vào liên kết hiđro liên phân tử).

40. a) Do hiệu ứng -I của nhóm $-\text{CN}$ làm tăng khả năng tách proton nên tính axit tăng.

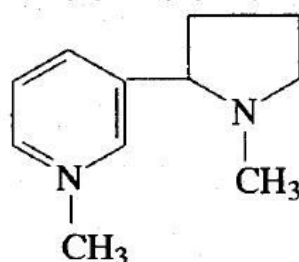
b) Do đặc điểm hiệu ứng cảm ứng: tắt nhanh theo chiều dài mạch cacbon.

c) Do nhóm $-\text{CN}$ nằm gần nhóm $-\text{COOH}$ như axit (I) và nhóm CH_3 thể hiện hiệu ứng + I.

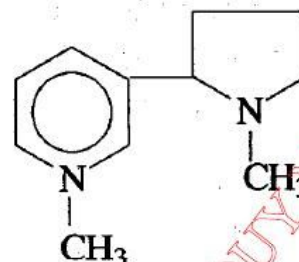
41. a) Xác định CTCT của nicotin:



Từ CTCT của (B) và (D) suy ra CTCT của (A) là:

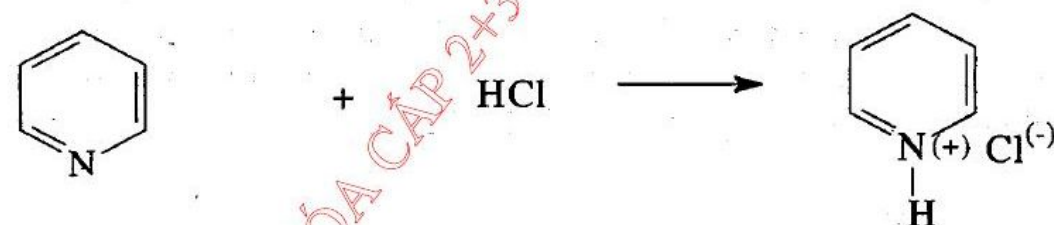
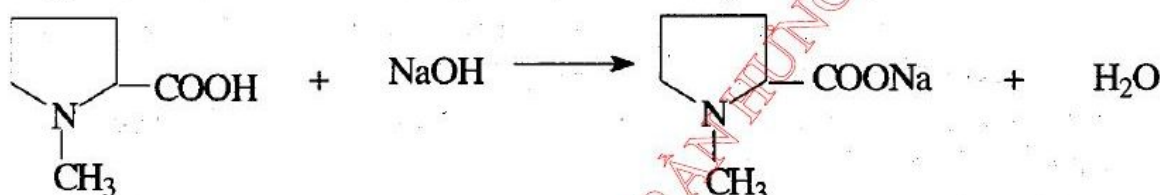
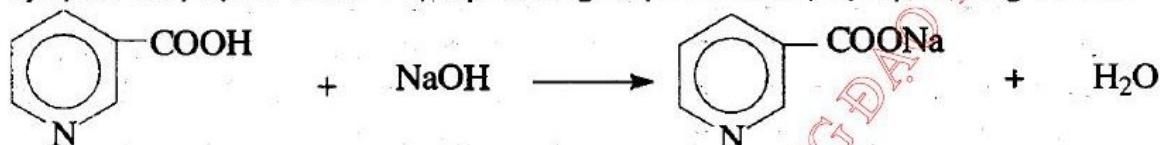


hoặc



b) Dựa vào liên kết hiđro của nhóm COOH với H₂O $\Rightarrow$ (B), (C) tan tốt trong nước.

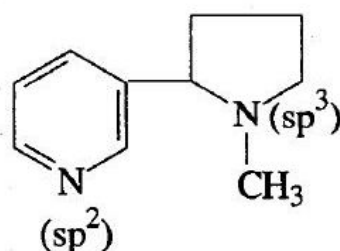
c) B, C là axit; D, E là bazơ $\Rightarrow$ B, C phản ứng được với NaOH; D, E phản ứng với HCl:



d) So sánh:

- Tính axit B > C do ảnh hưởng hút electron mạnh của N trong piridin.
- Tính bazơ C > B và D > E.

e)



42. Alkaloid là các bazơ tự nhiên, tính bazơ tập trung tại dị tố N $\rightarrow$ nguyên tử N càng giàu electron thì tính bazơ càng mạnh.

- Đối với vindolin và catharantin: N(b) trong nhân indol có tham gia quá trình cộng hưởng nên nghèo electron hơn N(a) $\rightarrow$ tính bazơ N(a) > N(b).

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Đối với quinin và nicotin: N(a) và N(b) có tính bazơ gần nhau, tuy nhiên N(a) cũng có tham gia vào quá trình cộng hưởng → Tính bazơ N(b) > N(a).

43. So sánh và giải thích:

a) $\text{ROH} > \text{CH} \equiv \text{CH} > \text{NaNH}_2$, do có các phản ứng sau



b) $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH} > o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH} > m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Nhóm -NO_2 là nhóm hút e mạnh nên làm tăng tính axit của phenol. Nhóm NO_2 nằm ở bất kỳ vị trí nào đều làm tăng tính axit so với phenol. Tuy nhiên, vị trí o - và p - ổn định cho hiệu ứng cộng hưởng hơn nên $m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ có tính axit chỉ mạnh hơn phenol. Mặt khác, vị trí o - lại tạo liên kết hydro nội phân tử nên $o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ có tính axit kém hơn $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

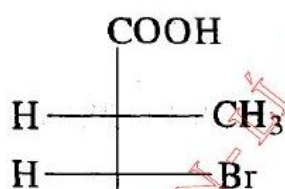
c) $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+ < m\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ vì ở vị trí p - thể hiện hiệu ứng +C mạnh và -I yếu hơn ở vị trí m -.

d) $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+ > m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ vì ở vị trí p - thể hiện hiệu ứng -C mạnh hơn ở vị trí m -.

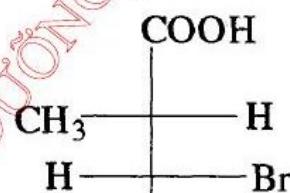
44. Tính bazơ của (B) > (A) $\Rightarrow \text{pK}_a(\text{A}) = 5,06$ và $\text{pK}_a(\text{B}) = 9,3$.

Do hiệu ứng không gian loại II: hai nhóm NO_2 ở các vị trí 2,6 trong nhân benzen và hai nhóm CH_3 ở nguyên tử N đã gây cản trở không gian làm cho cặp electron tự do n của N không liên hợp được với vòng thơm (trục của electron n không song song với trục của electron π , vi phạm nguyên tắc của hệ liên hợp) làm cho tính bazơ của (B) > (A) mặc dầu ở (B) có 3 nhóm NO_2 hút electron mạnh.

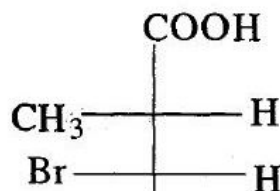
45.



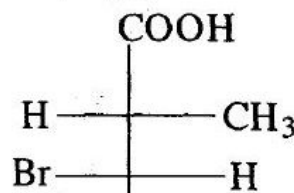
(I)



(III)

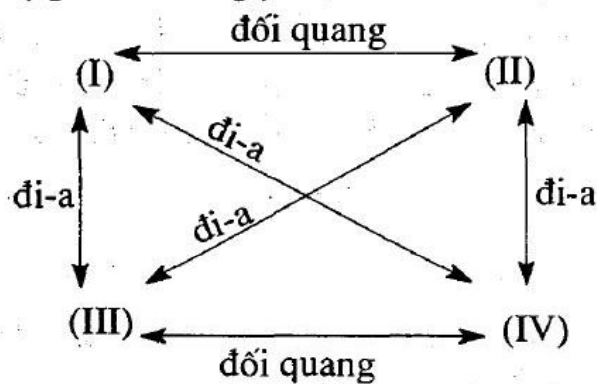


(II)

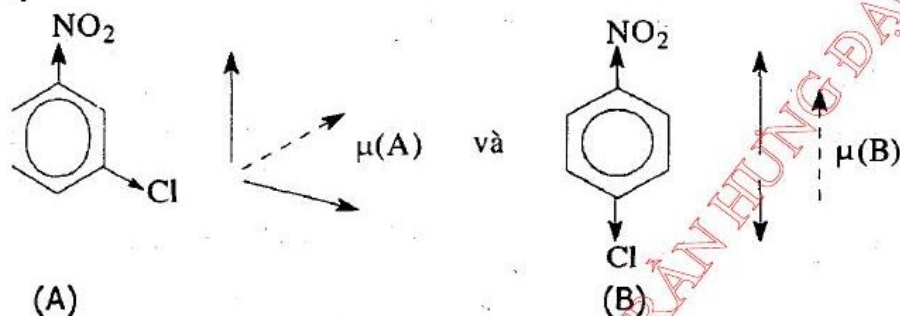


(IV)

Mối quan hệ giữa các đồng phân:

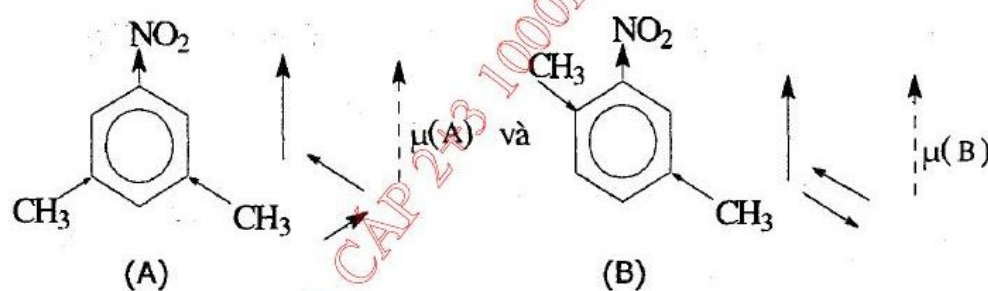


46. a)



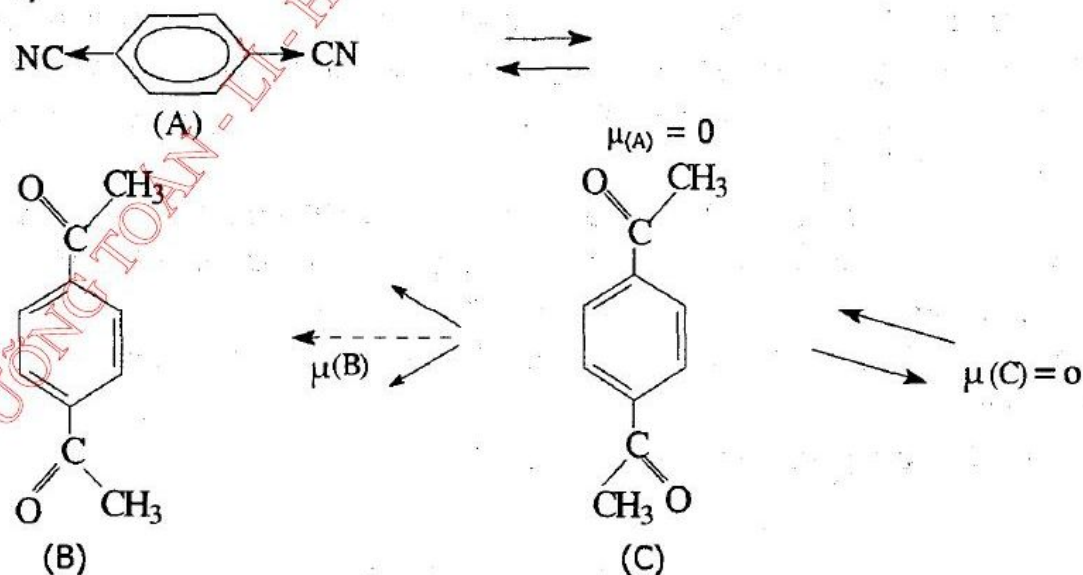
Ta có: $\mu(A) > \mu(B)$.

b)



Ta có: $\mu(A) > \mu(B)$.

c)

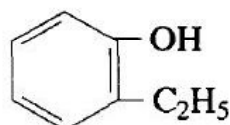


Ta có: $\mu(B) > \mu(A)$.

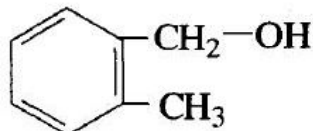
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

d) Trong hợp chất đầu (A) các liên kết C-O và C-Cl có momen lưỡng cực gần như cùng chiều, trong khi đó hợp chất sau (B) khác chiều, do đó $\mu(A) > \mu(B)$.

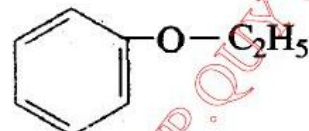
47. a) Hợp chất $C_8H_{10}O$ có $a = 4$, không làm mất màu nước Br_2 , chứa một nguyên tử oxi $\Rightarrow$ có chứa một vòng benzen, có thể là những hợp chất sau:



Phenol

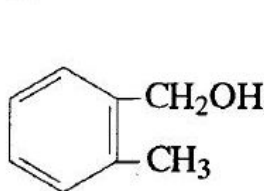


Ancol thơm

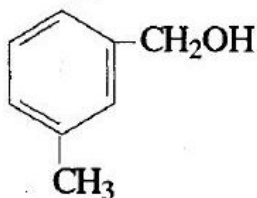


Ete thơm

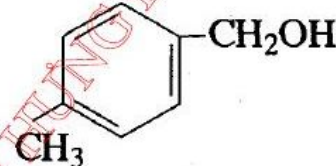
b) Hợp chất ancol thơm có 5 đồng phân:



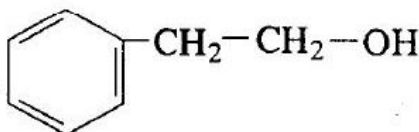
;



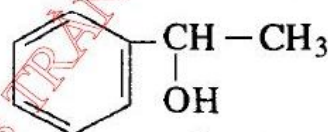
;



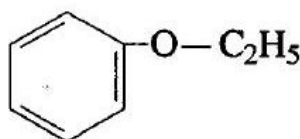
;



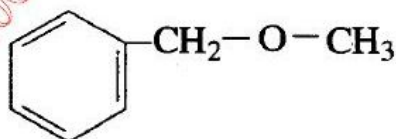
và



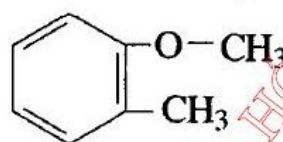
c) Hợp chất ete thơm có 5 đồng phân:



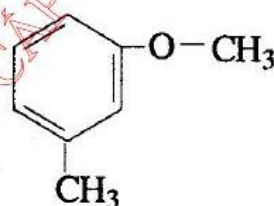
;



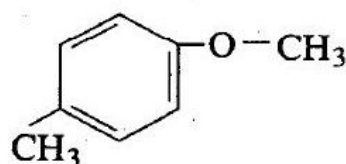
;



;



và

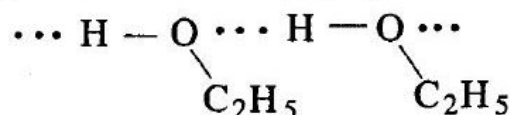


48. a) Ancol butylic có t^0 s cao hơn ancol isobutylic vì gốc butyl đẩy electron yếu hơn gốc isobutyl $\Rightarrow$ Liên kết O-H trong ancol butylic phân cực mạnh hơn trong ancol isobutylic $\Rightarrow$ liên kết hiđro giữa các phân tử ancol butylic bền hơn giữa các phân tử isobutylic.

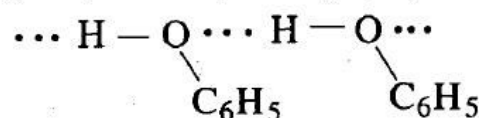
b) o -nitrophenol có t^0 s và độ tan thấp hơn các đồng phân meta và para của nó vì: o - $NO_2C_6H_4OH$ có khả năng tạo liên kết hiđro nội phân tử giữa các nhóm OH và NO_2 rất gần nhau, khó tạo liên kết hiđro liên phân tử.

c) Trong hỗn hợp C_2H_5OH và C_6H_5OH có 4 loại liên kết hiđro giữa các phân tử trong dung dịch:

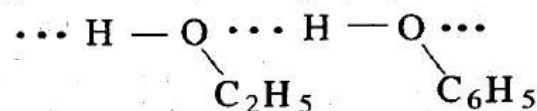
- Liên kết hiđro giữa etanol- etanol (loại 1):



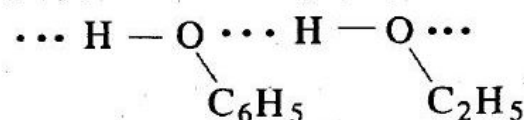
- Liên kết hiđro giữa phenol – phenol (loại 2):



- Liên kết hiđro giữa etanol- phenol (loại 3):



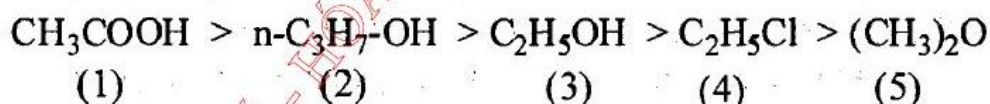
- Liên kết hiđro giữa phenol- etanol (loại 4):



Trong đó liên hiđro giữa etanol-phenol (loại 3) bền nhất, vì bản chất của liên kết hiđro là lực hút tĩnh điện giữa nguyên tử H mang một phần điện tích dương ($\text{H}^{\delta+}$) với nguyên tử oxi mang một phần điện tích âm ($\text{O}^{\delta-}$). Do đó liên kết hiđro bền vững nhất nếu các điện tích tập trung trên nguyên tử hiđro và oxi lớn nhất. ở etanol có gốc etyl đẩy electron làm tăng mật độ electron trên nguyên tử oxi của nhóm -OH và làm giảm sự phân cực của nhóm -O-, nên điện tích dương trên nguyên tử H giảm. ở phenol có gốc phenyl hút electron làm giảm mật độ electron trên nguyên tử oxi của nhóm -OH, nên điện tích dương trên nguyên tử H tăng.

d) Khi cho etanol vào nước thì thể tích của hỗn hợp thu được lại giảm so với tổng thể tích hai chất ban đầu: Vì liên kết hiđro mạnh hơn giữa nguyên tử oxi tích điện âm của etanol và nguyên tử hiđro tích điện dương của nước, cho phép các phân tử khác loại etanol - nước gần nhau hơn so với các phân tử cùng loại etanol- etanol và nước - nước ban đầu.

49. Nhiệt độ sôi giảm dần theo dãy sau:



Giải thích: (1), (2), (3) là những hợp chất có liên kết hiđro liên phân tử nên có nhiệt độ sôi cao hơn (4), (5). Độ bền của liên kết hiđro theo thứ tự (1) > (2) > (3) nên nhiệt độ sôi cũng giảm theo thứ tự đó. Hai chất (4) và (5) không có liên kết hiđro nên nhiệt độ sôi phụ thuộc vào M, do đó nhiệt độ sôi của (4) > (5).

50. Nhận thấy: $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ và $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ có thể tạo liên kết hiđro liên phân tử nên có $t^\circ\text{s}$ cao hơn, chúng là C và D. Mặt khác, do độ âm điện của O (3,5) lớn hơn độ âm điện N (3,0) $\rightarrow$ liên kết hiđro giữa các phân tử $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ bền hơn giữa các phân tử $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow t^\circ\text{s}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) > t^\circ\text{s}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \rightarrow$ C là $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ và D là $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Vì $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 112,5 \text{ g/mol} > M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g/mol} \rightarrow t^\circ\text{s}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) > t^\circ\text{s}(\text{C}_6\text{H}_6) \rightarrow$ B là $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, A là C_6H_6 .

51. (1) $(\text{CH}_3)_4\text{C}$: neopentan

(2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$: hexan

(3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$: 2,3-đimetyl butan

(4) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$: pentan-1-ol

(5) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$: 2-metylbutan-2-olêfin

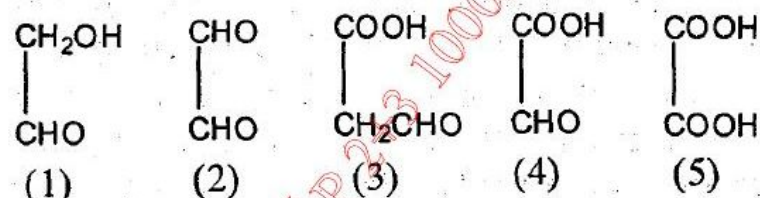
Thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi: (1) < (3) < (2) < (5) < (4).

Giải thích: (4) và (5) có liên kết hiđro nên có $t^\circ\text{s}$ cao hơn, tuy nhiên liên kết hiđro của (4) bền hơn do ít bị ảnh hưởng bởi không gian và hơn nữa diện tích bề mặt phân tử của (4) cũng lớn hơn (5), do đó nhiệt độ sôi cao hơn. Sự sắp xếp nhiệt độ sôi tăng dần của (1), (3), (2) là do sự tăng dần diện tích bề mặt của phân tử làm cho lực hút giữa các phân tử tăng lên nên nhiệt độ sôi cũng tăng theo.

52. Các chất trên đều không có khả năng tạo liên kết hiđro liên phân tử và đều có cùng phân tử khối. Do đó, nhiệt độ sôi phụ thuộc vào diện tích bề mặt của phân tử (S): S càng lớn $\rightarrow$ lực hút phân tử càng mạnh $\rightarrow t^\circ\text{s}$ càng tăng. Hay mạch cacbon càng phân nhánh thì S càng giảm $\rightarrow t^\circ\text{s}$ càng giảm.

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ có cấu trúc mạch không phân nhánh $\rightarrow$ diện tích bề mặt lớn nhất $\rightarrow t^\circ\text{s}$ lớn nhất. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ là mạch phân nhánh, có 2 nhánh $\rightarrow$ diện tích bề mặt sẽ bé nhất $\rightarrow t^\circ\text{s}$ nhỏ nhất.

53. Etilenglicol bị HNO_3 oxi hóa thành hỗn hợp gồm 5 chất:



Dựa vào liên kết hiđro giữa các phân tử ta có thứ tự giảm dần nhiệt độ sôi của các chất trên như sau: (5) > (3) > (4) > (1) > (2).

54. Thứ tự nhiệt độ sôi tăng dần với X là: $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{F} < \text{OH}$

Giải thích: Vì gốc OH có thể tạo liên kết hiđro nên có nhiệt độ sôi cao nhất. Gốc CH_3 , C_2H_5 kém phân cực hơn F nên nhiệt độ sôi thấp hơn F. Gốc CH_3 có phân tử khối nhỏ hơn C_2H_5 nên nhiệt độ sôi thấp nhất.

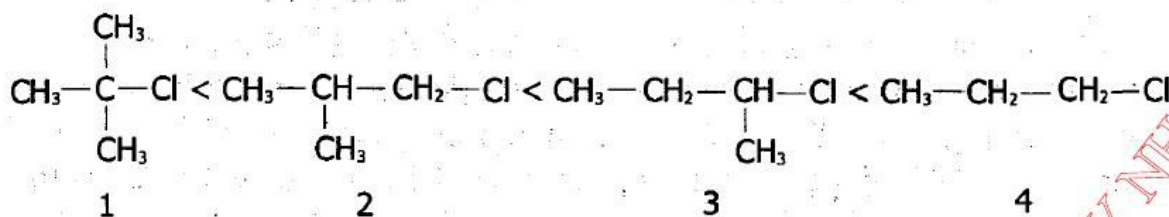
55. a) $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Giải thích: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ có khả năng tạo liên kết hiđro nên có nhiệt độ sôi lớn nhất. C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ đều không có khả năng tạo liên kết hiđro nên nhiệt độ sôi phụ thuộc vào phân tử khối, M càng lớn $\rightarrow t^\circ\text{s}$ càng tăng (lực hút Van der Waal giữa các phân tử lớn). Do đó, nhiệt độ sôi tăng theo thứ tự $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$.

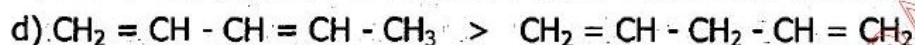
- b) $\text{CH}_3\text{SH} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Giải thích: Các chất trên đều tạo được liên kết hiđro. Mặt khác do độ âm điện của O (3,44) lớn hơn độ âm điện của S (2,58) $\rightarrow$ liên kết hiđro giữa các phân tử ancol bền hơn giữa các phân tử CH_3SH . CH_3OH có phân tử khối nhỏ hơn $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Do đó, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ có nhiệt độ sôi cao nhất.

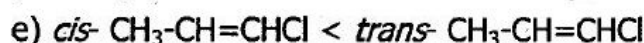
c)



(1) có mạch phân nhánh nhiều nhất $\rightarrow$ diện tích bề mặt phân tử nhỏ nhất $\rightarrow$ nhiệt độ sôi nhỏ nhất. (4) có cấu tạo mạch không phân nhánh $\rightarrow$ diện tích bề mặt lớn nhất $\rightarrow$ nhiệt độ sôi lớn nhất. (2), (3) cùng có mạch phân nhánh nhưng (3) phân tử phân cực mạnh hơn nên có nhiệt độ sôi lớn hơn (2).



Giải thích: penta-1,4- dien có 2 nối đôi đầu mạch nên có nhiệt độ sôi nhỏ hơn penta-1,3- dien chỉ có 1 nối đôi đầu mạch.



Giải thích: Các đồng phân *trans*- có tính đối xứng hơn nên độ phân cực kém hơn $\rightarrow$ nhiệt độ sôi của đồng phân *trans*- thấp hơn đồng phân *cis*-. Do đó, *cis*- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$ có nhiệt độ sôi thấp hơn *trans*- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$.

56. Thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi là: (C) < (B) < (A) < (D)

Giải thích: (C) có nhiều nhánh $\rightarrow$ diện tích bề mặt phân tử giảm $\rightarrow$ nhiệt độ sôi nhỏ nhất. (D) có thể tạo liên kết hiđro nên có nhiệt độ sôi lớn nhất. (B) có phân tử khối nhỏ hơn (A) nên nhiệt độ sôi của (B) lớn hơn (A).

57. a) Thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi là: (A) < (D) < (C) < (B)

Giải thích: Các chất trên đều có thể tạo liên kết hiđro. (A) và (D) tạo được 1 liên kết hiđro. (B) và (C) có thể tạo 2 liên kết hiđro liên phân tử. Tuy nhiên độ âm điện của O (3,44) lớn hơn độ âm điện của N (3,0) nên 1 liên kết hiđro của (B) sẽ bền hơn của (C) $\rightarrow$ nhiệt độ sôi của (B) lớn hơn (C) và lớn nhất. (A) có phân tử khối nhỏ nhất $\rightarrow$ nhiệt độ sôi nhỏ nhất.

b) Thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi là: (A) < (B) < (C)

Giải thích: Các chất trên đều không tạo được liên kết hiđro $\rightarrow$ nhiệt độ sôi các chất phụ thuộc vào phân tử khối của chúng. Phân tử khối càng lớn thì nhiệt độ sôi càng tăng. Do đó, ta sắp xếp được như trên.

58. Ta có nhiệt độ sôi của (A) < (B) là do hai chất này không tạo được liên kết hiđro nên nhiệt độ sôi phụ thuộc vào phân tử khối. (B) có phân tử khối lớn hơn (A). Do đó, nhiệt độ sôi của (A) < (B).

Nhiệt độ sôi của (D) < (C) là do mặc dù cả hai chất đều có liên kết hiđro liên phân tử nhưng (C) liên kết hiđro ở dạng polime còn (D) chỉ ở dạng đime.

59. Thứ tự sắp xếp tăng dần nhiệt độ sôi: (A) < (E) < (B) < (D) < (C)

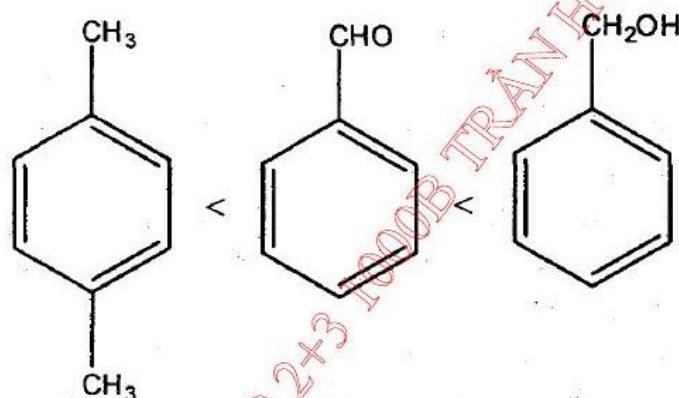
Giải thích: (A), (E), (B) không có liên kết hiđro liên phân tử nên nhiệt độ sôi các chất phụ thuộc vào phân tử khối. Mà $M_A < M_E < M_B \rightarrow$ nhiệt độ sôi tăng theo

chiều tăng phân tử khối. (C), (D) cùng tạo được liên kết hiđro liên phân tử nhưng (C) liên kết hiđro ở dạng polime còn (D) chỉ ở dạng đime.

60. Sắp xếp theo chiều tăng dần nhiệt độ sôi: (D) < (A) < (E) < (C) < (B).

Giải thích: (A), (D), (E) đều không tạo được liên kết hiđro, nhiệt độ sôi phụ thuộc vào phân tử khối và diện tích bề mặt phân tử. (D), (A) có cùng phân tử khối nhưng (D) có diện tích bề mặt phân tử nhỏ nhất nên nhiệt độ sôi thấp nhất, (E) có phân tử khối lớn hơn (A) nên có nhiệt độ sôi cao hơn (A). (B) và (C) cùng tạo được liên kết hiđro nhưng độ âm điện của O (3,44) lớn hơn độ âm điện của N (3,00) nên liên kết hiđro của các ancol bền hơn các amin $\rightarrow$ nhiệt độ sôi của (B) lớn nhất.

61. a) Ancol benzylic có thể tạo liên kết hiđro nên có nhiệt độ sôi lớn nhất. *p*-xilen, benzandehit không tạo được liên kết hiđro nên nhiệt độ sôi phụ thuộc vào khối của các chất. *p*-xilen có phân tử khối lớn hơn benzandehit nên nhiệt độ sôi tăng theo thứ tự sau:



- b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 < \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO} < \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$

Giải thích: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ tạo liên kết hiđro nên có nhiệt độ sôi lớn nhất, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ không tạo được liên kết hiđro nên nhiệt độ sôi phụ thuộc vào phân tử khối, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ có phân tử khối cao hơn $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$.

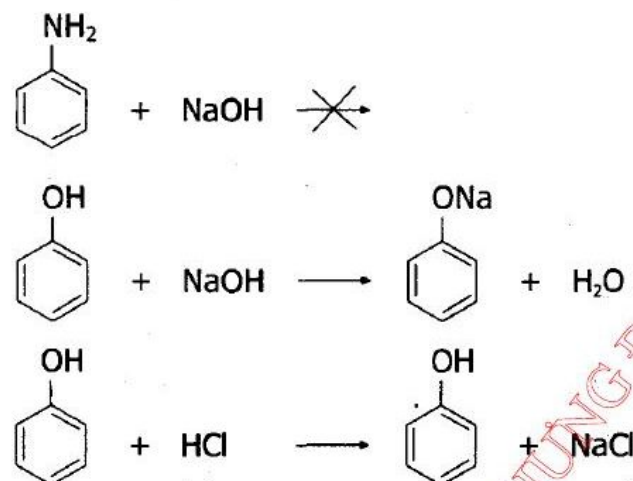
62. Phân tử khối của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($M = 46$) và CH_3COOH ($M = 60$) nhỏ hơn phân tử khối của $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ($M = 64,5$) và $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($M = 88$) nhưng nhiệt độ sôi lại cao hơn, vì $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và CH_3COOH có thể tạo liên kết hiđro liên phân tử nên có nhiệt độ sôi cao mặc dù có phân tử khối nhỏ, trong khi đó $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ dù có phân tử khối lớn hơn nhưng lại không tạo được liên kết hiđro nên nhiệt độ sôi thấp hơn.

- Nhiệt độ sôi của CH_3COOH lại cao hơn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vì 2 chất này cùng tạo được liên kết hiđro nhưng CH_3COOH cấu trúc phân cực hơn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ nên liên kết hiđro bền hơn $\rightarrow$ nhiệt độ sôi cao hơn.

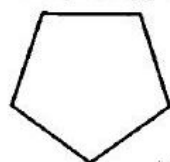
63. Phân tách hỗn hợp benzen, phenol, anilin và rượu benzylic:

- Chứng cất để lấy benzen trước (vì benzen có nhiệt độ sôi thấp nhất) tách đầu tiên, sau đó lấy tiếp hỗn hợp phenol và anilin (có nhiệt độ sôi gần nhau), cuối cùng là ancol benzylic (có nhiệt độ sôi cao nhất).

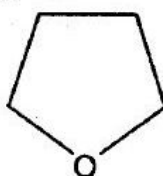
- Tách từng chất trong hỗn hợp phenol-anilin: Cho hỗn hợp tác dụng với hỗn hợp NaOH dư. Anilin không phản ứng và tách thành lớp, chiết lấy lớp anilin đó. Phenol chuyển thành C_6H_5ONa tan trong nước, chiết lấy dung dịch C_6H_5ONa và cho dung dịch phản ứng với HCl dư và chiết lấy phenol.



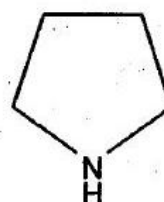
64. Thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi:



không phân cực



có phân cực



tạo được liên kết hiđro liên phân tử

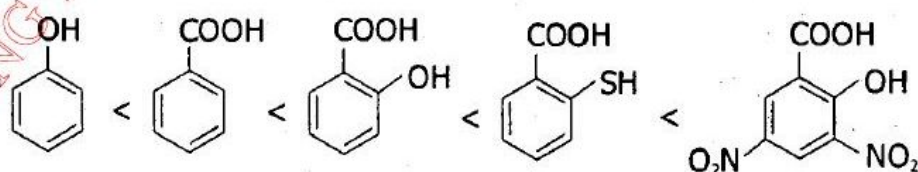
65. a) $C_6H_5CH_2CH_3 < C_6H_6 < C_6H_5OH$

Giải thích: C_6H_5OH tạo được liên kết hiđro liên phân tử $\rightarrow$ có nhiệt độ nóng chảy cao nhất. $C_6H_5CH_2CH_3$, C_6H_6 đều không tạo được liên kết hiđro nhưng C_6H_6 có sự sắp xếp trong mạng tinh thể chặt khít nên nhiệt độ sôi cao hơn $C_6H_5CH_2CH_3$ có sự sắp xếp trong mạng tinh thể kém chặt khít, có nhiệt độ sôi thấp hơn.

b) $(CH_3)_2CHCH_2COOH < (CH_3)_2PCH_2COOH < (CH_3)_2NCH_2COOH$

Giải thích: $(CH_3)_2NCH_2COOH$ có thể tạo 2 liên kết hiđro liên phân tử do đó có nhiệt độ nóng chảy lớn nhất. $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ có phân tử khối nhỏ hơn $(CH_3)_2PCH_2COOH$ do đó có nhiệt độ nóng chảy nhỏ hơn.

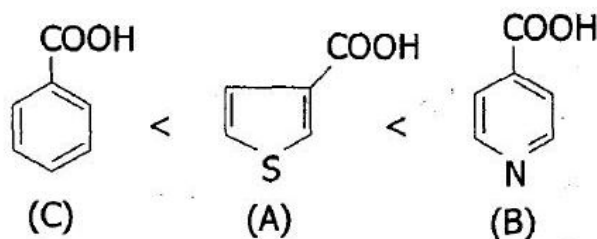
66. Thứ tự sắp xếp các chất theo thứ tự nhiệt độ sôi tăng dần:



Giải thích: Các chất trên đều tạo được liên kết hiđro liên phân tử và nội phân tử. (2) có phân tử khối nhỏ nhất nên có nhiệt độ nóng chảy nhỏ nhất. (4) có thể tạo 1 liên kết hiđro nội và 2 liên kết hiđro liên phân tử hoặc tạo 4 liên kết

hiđro liên phân tử nên có nhiệt độ nóng chảy lớn nhất. (4) và (5) cùng tạo được 2 liên kết hiđro nên nhiệt độ nóng chảy lớn hơn (1), (2). (5) có phân tử khối lớn hơn (4) nên nhiệt độ nóng chảy của (4) nhỏ hơn (5).

67. Thứ tự tăng dần điểm nóng chảy:



Giải thích: (B) có thể tạo 2 liên kết hiđro nên có nhiệt độ nóng chảy lớn nhất. (A) và (C) chỉ tạo 1 liên kết hiđro, (C) có phân tử khối nhỏ hơn (A) nên nhiệt độ nóng chảy của (A) lớn hơn nhiệt độ nóng chảy của (C).

68. HSCH_2COOH tuy có phân tử khối lớn hơn CH_3COOH nhưng do nhóm SH hầu như không tạo liên kết hiđro mà lại có kích thước lớn làm cho phân tử chồng kênh sắp xếp kém khít khao, nên có nhiệt độ nóng chảy thấp nhất.

HOCH_2COOH có thêm nhóm OH phân cực và tạo được liên kết H liên phân tử nên t^{nc} cao hơn HSCH_2COOH và CH_3COOH .

Amino axit $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, lực hút giữa các phân tử tăng mạnh đồng thời vẫn tạo được liên kết H liên phân tử, vì vậy t^{nc} cao nhất.

69. a) Giữa các phân tử axit béo có liên kết hiđro liên phân tử, còn giữa các phân tử triglixerit thì không có liên kết hiđro liên phân tử.

b) Disaccarit có nhiều nhóm phân cực và tạo nhiều liên kết hiđro liên phân tử hơn so với monosaccarit hợp thành nên có nhiệt độ nóng chảy cao hơn.

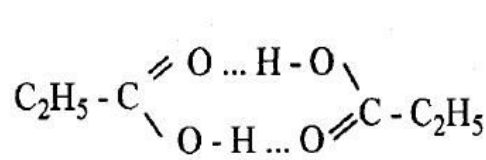
70. Amino axit $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ (E) ở dạng ion lưỡng cực, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, nên có t^{nc} cao nhất. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (C) chứa các liên kết ít phân cực và không tạo được liên kết H liên phân tử, nên có t^{nc} thấp nhất. Nhóm -OH phân cực hơn và tạo liên kết H mạnh hơn nhóm $-\text{NH}_2$ nên $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (B) nóng chảy cao hơn $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (A). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (D) có nhóm $-\text{COOH}$ vừa phân cực mạnh vừa tạo liên kết H mạnh nên nóng chảy cao hơn $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (B). Như vậy t^{nc} tăng theo trật tự sau: (C) < (A) < (B) < (D) < (E)

71. Chiều giảm dần nhiệt độ nóng chảy: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.

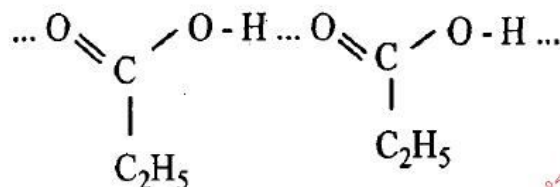
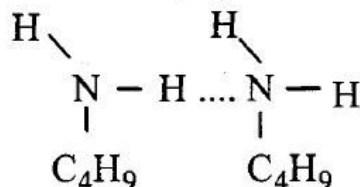
Giải thích: Nhiệt độ nóng chảy càng cao nhiệt độ càng bền liên kết liên phân tử càng lớn và phân tử khối của chất càng cao.

Glyxin có nhiệt độ nóng chảy cao nhất vì glyxin tồn tại ở dạng lưỡng cực liên kết ion bền vững nhất: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$

Axit propionic và n-butyl amin có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn vì tạo được liên kết hiđro liên phân tử kém bền. Trong đó, do liên kết hiđro của axit mạnh hơn của amin nên nhiệt độ nóng chảy của axit cao hơn amin.

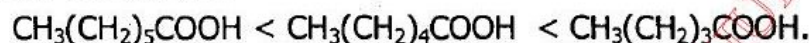


dạng đime



dạng polime

- 72.** a) Các chất trên đều có khả năng tạo liên kết hidro nên độ tan của các chất phụ thuộc vào độ dài mạch cacbon. Mạch cacbon càng ngắn thì độ tan càng tăng, axit pentanoic có mạch cacbon ngắn nhất nên độ tan lớn nhất, axit heptanoic có mạch cacbon dài nhất nên độ tan nhỏ nhất. Ta có thể sắp xếp tăng dần độ tan:



- b) Nhiệt độ càng cao thì khả năng tan trong nước càng lớn. Do đó, axit benzoic ở 25°C tan ít hơn axit benzoic ở 95°C.

- 73.** Theo tài liệu tra cứu thì độ tan không theo nhận định mà tác giả đã đưa ra:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
Tan được trong nước	Tan 2,7g/100g nước ở 22°C	Tan 7,66g/100g nước ở 15°C

Cần chú ý rằng độ tan trong nước phụ thuộc vào tương quan giữa hợp phần ưa nước và hợp phần kỵ nước trong phân tử.

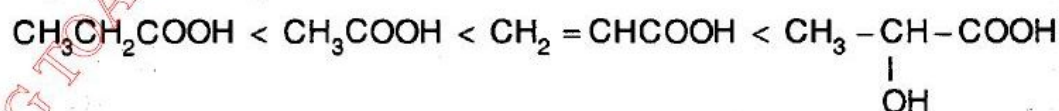
- 74.** Mỗi phân tử ancol, andehit, axit cacboxylic, este (chứa từ 6-12 C) đều chỉ có 1-2 nhóm ưa nước còn lại là kỵ nước vì vậy hầu như không tan trong nước, trong khi đó các monosaccarit ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) có 5-6 nhóm ưa nước, disaccarit ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) có 10-11 nhóm ưa nước nên đều tan tốt trong nước.

- 75.** Nguyên nhân tăng, giảm tính axit do ảnh hưởng tính axit do ảnh hưởng của gốc R bởi hiệu ứng:

- Nếu gốc R có hiệu ứng đẩy e (+I) → độ phân cực O-H giảm tính → axit giảm.

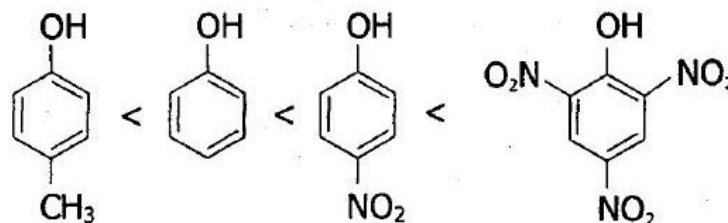
- Nếu gốc R có hiệu ứng hút e (-I) → độ phân cực O-H tăng tính → axit tăng.

Thứ tự tính axit tăng như sau:



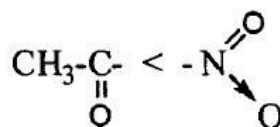
a)

b)



c) $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{ClCH}_2\text{COOH} < \text{Cl}_2\text{CHCOOH} < \text{Cl}_3\text{CCOOH} < \text{F}_3\text{CCOOH}$.

d) Hiệu ứng +I tăng theo thứ tự: $-\text{CH}_3 < -\text{O}-\text{CH}_3$.



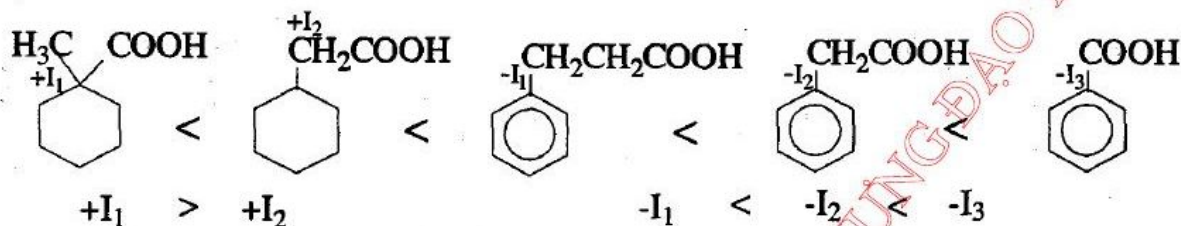
Hiệu ứng -I tăng theo thứ tự sau:

Thứ tự tính axit:

$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} < p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} < p\text{-CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OH} < p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$.

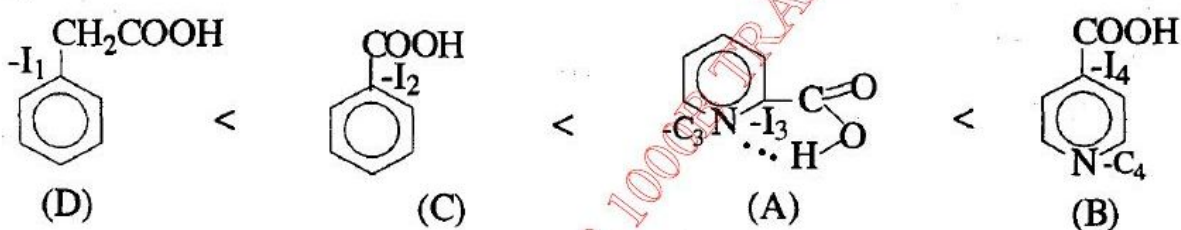
76.

a)



Các gốc hidrocacbon có hiệu ứng +I lớn thì K_a giảm và -I lớn thì K_a tăng.

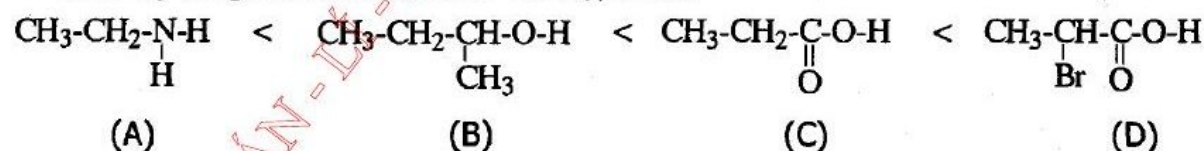
b)



Vì: $-I_1 < -I_2$ nên (C) có tính axit lớn hơn (D). (A) và (B) có N nên tính axit lớn hơn (D) và (C). (A) có liên kết hydro nội phân tử làm giảm tính axit so với (B).

77. So sánh tính axit là khả năng phân li cho proton H^+ , khả năng này tùy thuộc vào liên kết H-X và ảnh hưởng của các nhóm liên kết với -X- của chất. Nếu các nhóm liên kết và bản chất của X làm cho liên kết H-X kém bền, dễ bị đứt thì H trở nên linh động, khả năng phân li proton càng dễ (tính axit càng mạnh).

Trình tự tăng dần tính axit của các hợp chất:



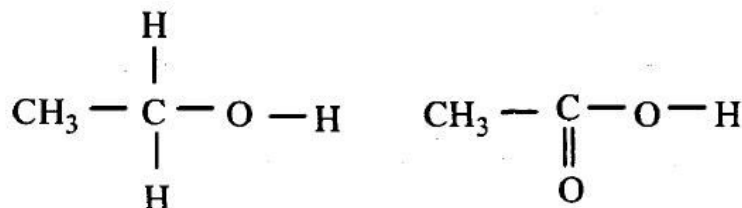
Giải thích:

Tính axit của (A) yếu nhất vì: So sánh về độ âm điện của nguyên tử X trong liên kết H-X ; độ âm điện của oxi lớn hơn nitơ nên liên kết O-H phân cực mạnh hơn liên kết N-H , hydro trong A kém linh động hơn hydro trong các hợp chất khác trong dãy trên nên có tính axit yếu nhất.

Tính axit của (B), (C), (D): Chất (C) và (D) có hiệu ứng -C của nhóm cacbonyl làm O-H phân cực mạnh, đồng thời hiệu ứng liên hợp p-n giúp giải tỏa điện tích âm của ion cacboxylat. Chất (B) có gốc *sec*-butyl đẩy electron (+I) làm giảm sự phân cực của liên kết O-H trong (B) nên hydro kém linh động. (C) và (D) có tính axit mạnh hơn.

Tính axit của (D) mạnh hơn (C) vì: (D) có nguyên tử brom hút electron (-I) làm cho hidro của nhóm OH càng linh động, nên tính axit mạnh hơn (C).

78. Xét cấu tạo của và CH_3COOH :



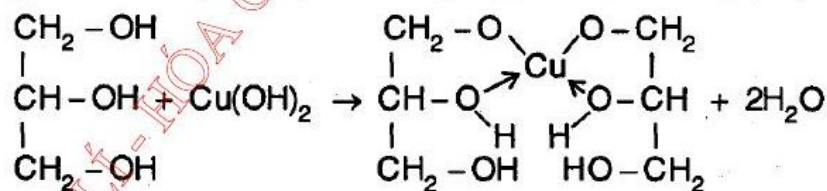
Trong phân tử CH_3COOH có chứa nhóm cacbonyl ($\text{C} = \text{O}$) có khả năng hút electron làm mật độ electron trên nguyên tử O của nhóm $-\text{OH}$ giảm, kết quả độ phân cực của liên kết O-H tăng lên nên H của nhóm $-\text{COOH}$ linh động hơn, tức chỉ có CH_3COOH có tính axit.

79. a) Do nguyên tử O có độ âm điện lớn hơn H nên cặp electron dùng chung giữa O và H bị lệch về phía nguyên tử O. Liên kết O-H trở nên phân cực nên H trong nhóm $-\text{OH}$ của ancol có tính động.

Tuy nhiên do mức độ phân cực của liên kết O - H trong ancol kém hơn mức độ phân cực của liên kết O - H trong axit nên ancol không có tính axit. Thật vậy trong các phân tử axit như: $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{H}$ và $\text{HO}-\text{NO}_2$, do ảnh hưởng

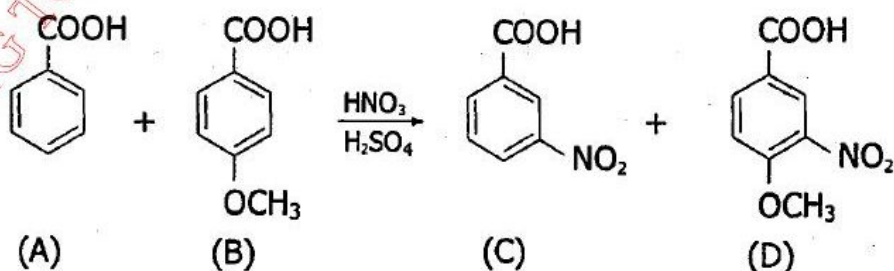
hướng hút electron của nhóm $\text{C}=\text{O}$ và nhóm NO_2 khiến sự phân cực của liên kết O-H trong chúng tăng lên làm nguyên tử H trong nhóm OH của chúng linh động hơn trong ancol. Kết quả là chúng có tính axit.

b) Trong phân tử glixerol, số nhóm OH tăng. Do ảnh hưởng của các nhóm OH lân cận, tính linh động của các nguyên tử H trong các nhóm O-H của glixerol tăng nên glixerol tác dụng được với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ theo phản ứng tạo phức:



Nguyên tử H trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kém linh động hơn so với trong glixerol nên $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ không tác dụng được với $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

80. Phương trình phản ứng:



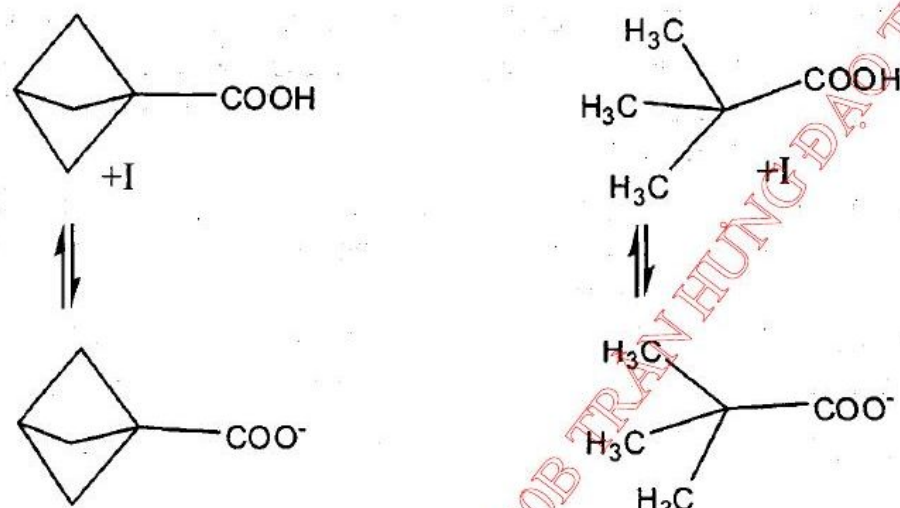
- Số mol D nhiều hơn số mol C, vì B có nhóm CH_3O đẩy electron làm nhân thơm giàu electron hơn.

- Tính axit giảm theo chiều: $\text{C} > \text{D} > \text{A} > \text{B}$.

Giải thích: Dựa vào hiệu ứng electron của các nhóm thế.

(B) chứa nhóm thế có hiệu ứng +I nên tính axit yếu hơn (A). (C) và (D) chứa nhóm thế có hiệu ứng -C nên tính axit mạnh hơn (A). Do (D) hiệu ứng +I (OCH_3) < -C (NO_2) $\rightarrow$ Tính axit của (C) > (D).

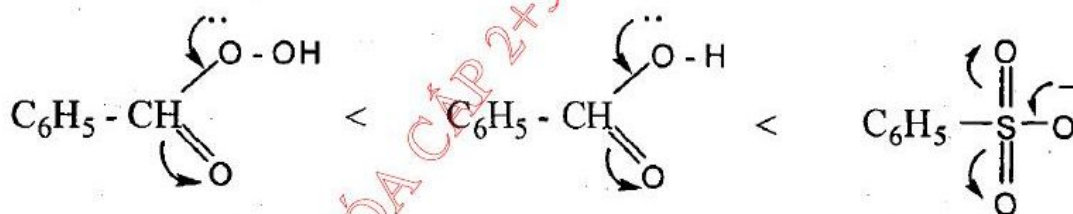
81. a)



Bị sonvat hóa tốt hơn

Bị sonvat hóa kém hơn do hiệu ứng không gian

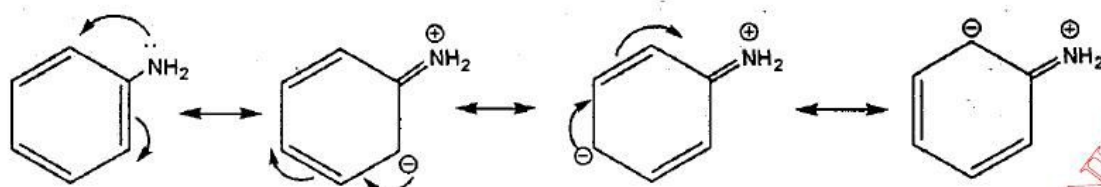
b)



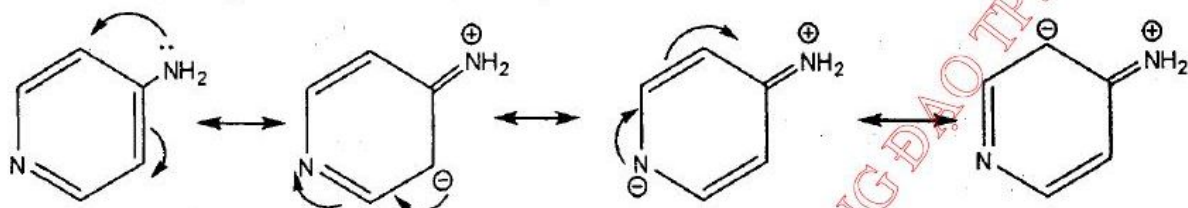
82. a) Piridin có tính bazơ yếu hơn piperidin vì đôi electron gây tính bazơ của piridin thuộc obitan sp^2 , nó bị giữ chặt và không sẵn sàng cho cặp electron như trường hợp piperidin với obitan sp^3 .

b) Piridin có đôi electron (thuộc obitan sp^2) sẵn sàng dùng chung với axit; trong khi pirol chỉ có thể kết hợp với proton khi đánh đổi tính thơm của vòng.

c) Có hai lí do: Thứ nhất, nguyên tử nitơ trong anilin liên kết với nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^2 của vòng thơm, nguyên tử cacbon này có độ âm điện lớn hơn nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^3 của xiclohexylamin. Thứ hai, các electron không liên kết có thể được phân tán trên vòng thơm. Các công thức cộng hưởng có sự giảm mật độ electron tại nitơ. Vì vậy, xiclohexylamin có tính bazơ mạnh hơn anilin:

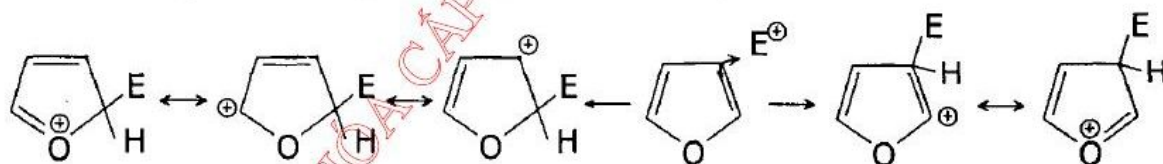


d) Có thể xảy ra sự phân tán các electron không liên kết của nhóm NH_2 vào nhân. Hệ quả là có sự tăng mật độ electron trên nguyên tử nitơ của dị vòng, do đó có sự tăng tính bazơ ở vị trí này.

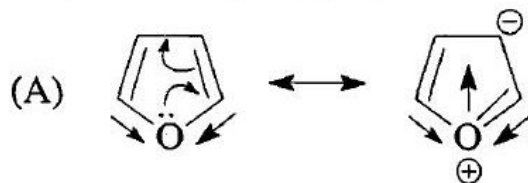


e) Piperidin có tính bazơ mạnh hơn morpholin. Nguyên tử oxi trong morpholin có độ âm điện lớn hơn nhóm metylen (ở cùng vị trí) của piperidin, vì thế mật độ electron trên nguyên tử nitơ của morpholin sẽ nhỏ hơn so với piperidin.

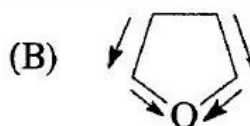
83. a) Ở (A) cả 4C và O đều ở trạng thái sp^2 tạo thành một vòng phẳng. Một obitan p của O chứa 2e và 4 obitan p của 4C chứa 4e xen phủ với nhau tạo thành hệ liên hợp khép kín thỏa mãn công thức $4n + 2 \rightarrow A$ là hợp chất thơm. Mật độ electron π ở mỗi vị trí của (A) là $(6e/5 \text{ vị trí}) >$ mỗi vị trí tròn vòng benzen $(6e/6 \text{ vị trí})$ nên (A) dễ tham gia phản ứng thế electrophin hơn benzen. Sự tạo phức σ ở vị trí 2 (ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng) bền hơn ở vị trí 3 do điện tích dương được giải tỏa ở nhiều vị trí hơn:



b) Độ lớn momen lưỡng cực của (B) $>$ (C) $>$ (A). Giải thích:



Hiệu ứng $-I$ của O làm nguyên tử này tích điện âm, tuy nhiên có hiệu ứng liên hợp thơm ngược chiều lại làm giảm mật độ electron π của nó. Vì O có độ âm điện lớn nên sự giảm đó không làm đổi chiều của momen lưỡng cực. Tổng hợp lại thì phía O vẫn mang điện tích âm của lưỡng cực nhưng độ lớn giảm nhiều.



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Hiệu ứng – I của O làm nguyên tử này tích điện âm và là đầu âm của lưỡng cực. Các hợp phần của momen lưỡng cực đều hướng về phía O nên tổng hợp lại thành một momen lớn nhất.



Hiệu ứng không gian làm cho 2 nhóm methyl không ở gần nhau nên hợp phần của momen lưỡng cực không luôn hướng về phía O.

Tổng hợp lại momen lưỡng cực của (C) có độ lớn nhỏ hơn của (B) nhưng lớn hơn của (A).

c) Nhiệt độ nóng chảy: $(G) > (E) > (D) > (A) > (B) > (C)$

Nhiệt độ sôi: $(G) > (E) > (D) > (B) > (C) > (A)$

Giải thích: (G), (E), (D) có phân tử khối lớn hơn và có nhiều nhóm phân cực hơn so với (A), (B), (C); (G) tạo liên kết hydro liên phân tử mạnh hơn (E) nên $t^{\circ}nc$ và $t^{\circ}s$ đều biến đổi theo thứ tự $(G) > (E) > (D) > (A, B, C)$. Ở trạng thái rắn lực Van deVan ($F \sim p.p'/r^n$ với $n \geq 4$) phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách giữa các phân tử (r). Vì $r_A < r_B < r_C$ nên $t^{\circ}nc$ giảm theo thứ tự $(A) > (B) > (C)$. Ở trạng thái sôi, lực Van deVan phụ thuộc chủ yếu vào điện tích p, p' của lưỡng cực vì khi đó khoảng cách giữa các phân tử quá lớn. Do $\mu_B > \mu_C > \mu_A$ nên $t^{\circ}s$ giảm theo thứ tự $(B) > (C) > (A)$.

Chuyên đề 5: HIĐROCACBON NO

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

1. Ankan

1.1. Đồng đẳng, đồng phân và danh pháp

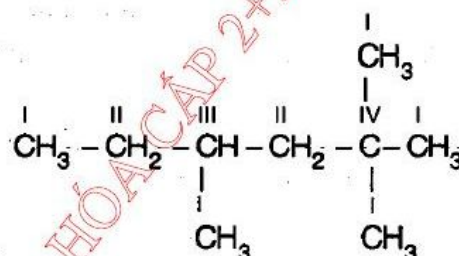
• Ankan là hiđrocacbon no mạch hở có công thức chung của dãy đồng đẳng là C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$).

• Số lượng đồng phân cấu tạo (đồng phân mạch cacbon) tăng rất nhanh theo số nguyên tử C trong phân tử C_nH_{2n+2} ($n \geq 4$):

n	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
Số đồng phân	2	3	5	9	18	35	75	4.347	366.319	4,11.10 ⁹

Nếu kể cả đồng phân lập thể (đồng phân quang học) khi $n \geq 7$ thì số lượng đồng phân còn lớn hơn nhiều. Không có công thức toán học cho phép xác định số lượng đồng phân cấu tạo của một ankan. Bằng phương pháp thử công ta chỉ có thể viết đúng và đủ các đồng phân cấu tạo của ankan có số nguyên tử cacbon ít hơn 10, còn để tính được số lượng đồng phân cấu tạo của một ankan có nhiều nguyên tử cacbon hơn thì phải có sự hỗ trợ của máy tính.

• Bậc của một nguyên tử C ở phân tử ankan bằng số nguyên tử C liên kết trực tiếp với nó:



Ankan chỉ chứa C bậc I và II là *ankan không phân nhánh* còn phân tử có chứa C bậc III hoặc bậc IV là *ankan phân nhánh*.

• Nhóm nguyên tử còn lại sau khi lấy bớt 1 nguyên tử H từ phân tử ankan, có công thức C_nH_{2n+1} , được gọi là *nhóm ankyl* (gốc ankyl). Tên của *nhóm ankyl* không phân nhánh được lấy từ tên của ankan tương ứng đổi đuôi *an* thành đuôi *yl*.

• Theo IUPAC, tên của một số ankan và nhóm ankyl không phân nhánh được gọi theo bảng sau:

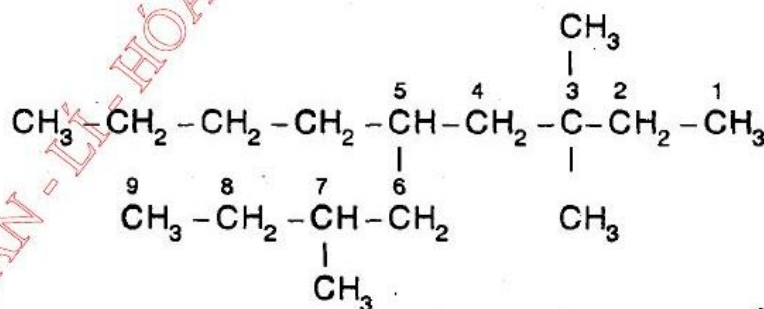
n	C_nH_{2n+2} : Ankan		C_nH_{2n+1} : Ankyl	
	Công thức	Tên	Công thức	Tên
1	CH ₄	metan	CH ₃ –	metyl
2	CH ₃ CH ₃	etan	CH ₃ CH ₂ –	etyl
3	CH ₃ CH ₂ CH ₃	propan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ –	propyl

4	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$	butan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CH}_2-$	butyl
5	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$	pentan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2-$	pentyl
6	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$	hexan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2-$	hexyl
7	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$	heptan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}_2-$	heptyl
8	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}_3$	octan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}_2-$	octyl
9	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3$	nonan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}_2-$	nonyl
10	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CH}_3$	decan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CH}_2-$	decyl
11	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{CH}_3$	undecan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{CH}_2-$	undecyl
12	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}_3$	dodecan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}_2-$	dodecyl
20	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{18}\text{CH}_3$	icosan	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{18}\text{CH}_2-$	icosyl

- Số chỉ vị trí – Tên nhánh + Tên mạch chính + an**

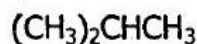
– Nếu gốc có mạch nhánh phụ thì khi gọi tên gốc cũng tuân theo cách gọi như trên, nhưng số thứ tự cacbon của gốc được đánh bắt đầu từ nguyên tử cacbon liên kết với mạch chính.

Ví dụ:



5-butyl-3,3,7-trimetylnonan

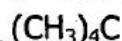
- Trong trường hợp không có nhóm thế, IUPAC vẫn cho dùng các tên không hệ thống sau đây:



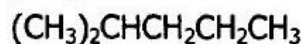
isobutan



isopentane



neopentan



isohexan

- Tiếp đầu ngữ neo biểu thị hai nhánh ($-\text{CH}_3$) gắn với cacbon thứ hai trong mạch.

- Tên của một số nhóm ankyt phân nhánh thường gặp:

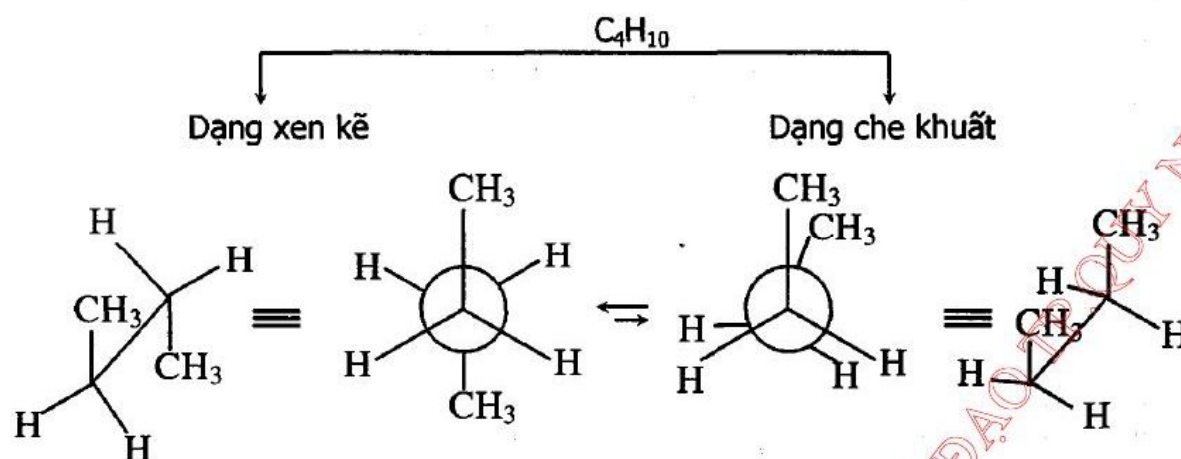
Cấu tạo	Thu gọn	Tên
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	isopropyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	isobutyl (2-methylpropyl)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$	sec-butyl (1-methylpropyl)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	tert-butyl (1,1-đimethyletyl)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	isopentyl (3-methylbutyl)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$	neopentyl (2,2-đimethylpropyl)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}-$	tert-pentyl (1,1-đimethylpropyl)

Chú ý: Tiếp đầu ngữ *sec-* và *tert-* xuất phát từ tiếng Anh là secondary (bậc 2) và tertiary (bậc 3).

1.2. Cấu tạo và tính chất vật lí

- Nguyên tử C trong phân tử ankan đều ở trạng thái lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện), góc hóa trị bằng $109^\circ 28'$.
- Trong phân tử chỉ có liên kết σ nên nguyên tử C quay được dễ dàng quanh trục liên kết đơn C – C tạo ra vô số dạng khác nhau về vị trí tương đối trong không gian gọi là *cấu dạng*. Các cấu dạng luôn chuyển đổi cho nhau, không thể cô lập riêng từng cấu dạng được. Cấu dạng *che khuất* được coi là kém bền nhất và cấu dạng *xen kẽ* là bền hơn cả.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

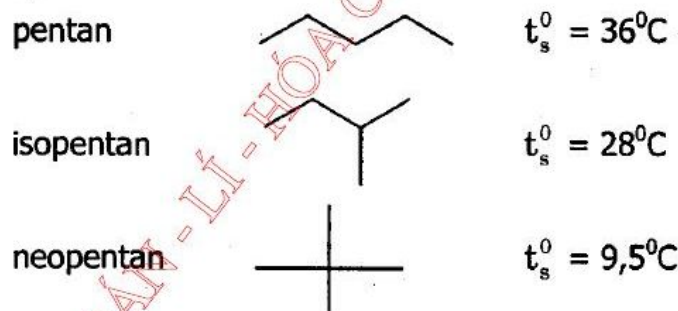


• Ở điều kiện thường, các ankan từ C_1 đến C_4 ở trạng thái khí, từ C_5 đến khoảng C_{18} ở trạng thái lỏng, từ khoảng C_{18} trở đi ở trạng thái rắn.

• Các ankan nhẹ nhất như metan, etan, propan là những chất khí không mùi. Ankan từ C_5 đến C_{10} có mùi xăng, từ C_{10} đến C_{16} có mùi dầu hỏa. Các ankan rắn ít bay hơi nên hầu như không mùi.

• Các ankan đều *không tan trong nước*, vì thế người ta nói ankan không có *tính hidrophin* (ưa nước) mà có tính *hidrophobic* (kị nước). Tuy nhiên các ankan lại tan tốt trong chất phân cực như dầu, mỡ,... người ta nói ankan có *tính lipophin* (ưa dầu mỡ).

• Khi số nguyên tử C tăng $\rightarrow$ phân tử khối M tăng $\rightarrow t_s^0$ tăng. Mạch cacbon càng phân nhánh $\rightarrow$ bề mặt tiếp xúc càng giảm $\rightarrow$ lực Vander Wall giảm $\rightarrow t_s^0$ giảm. Ví dụ:



• Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và khối lượng riêng của một số ankan:

n	Công thức	Tên gọi	t_s^0 ($^{\circ}C$)	t_{nc}^0 ($^{\circ}C$)	d (g/ml)
1	CH_4	metan	-162	-183	0,415(-165 $^{\circ}C$)
2	CH_3CH_3	etan	-88	-183	0,561(-100 $^{\circ}C$)
3	$CH_3CH_2CH_3$	propan	-42	-188	0,583(-45 $^{\circ}C$)
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butan	-0,5	-139	0,579(0 $^{\circ}C$)
4	$(CH_3)_2CHCH_3$	isobutan	-12	-160	0,557(-25 $^{\circ}C$)
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentan	36	-130	0,626(20 $^{\circ}C$)

5	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	isopentan	28	-160	0,620(20°C)
5	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	neopentan	9,5	-16	0,613(20°C)
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	hexan	69	-95	0,660(20°C)
6	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	isohexan	62	-153	0,653(20°C)
7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	heptan	98	-91	0,683(20°C)
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	octan	126	-57	0,702(20°C)
8	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	isooctan	99	-107	0,692(20°C)
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	nonan	151	-53	0,718(20°C)
10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	đecan	174	-30	0,730(20°C)
11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	undecan	196	-26	0,740(20°C)
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	đodecan	216	-10	0,748(20°C)
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	hexadecan	287	18	0,776(20°C)
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	icosan	343	37	0,778(20°C)
30	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$	triacontan	304	66	0,779(20°C)
			(15mmHg)		

1.3. Thông tin về phổ

- Phổ hồng ngoại (IR, Infraed Radiation) của ankan có các dao động của C – H ở 2850–2960 cm^{-1} và 1350–1470 cm^{-1} .

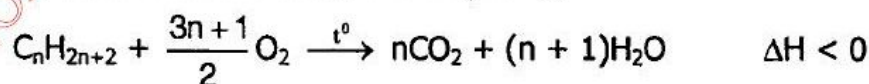
- Ankan không hấp thụ bức xạ ở vùng khả kiến (400–800nm) và cả ở vùng tử ngoại gần (200–400nm). Do đó, chúng là những chất không màu và thường được dùng làm dung môi để ghi phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis, Ultra Violet – Visible) của các hợp chất hữu cơ khác.

- Phổ cộng hưởng từ proton (^1H NMR, NMR = Nuclear Magnetic Resonance, cộng hưởng từ hạt nhân) của ankan có các tín hiệu 0,9ppm (nhóm CH_3), 1,25ppm (nhóm CH_2) và 1,5–2,0ppm (nhóm CH).

- Nét đặc thù trên phổ khối lượng (MS, Mass Spectrometry) của các ankan là gồm các pic cách nhau 14 đơn vị m/z, tạo thành dãy ion đồng đẳng với giá trị m/z là 29, 43, 57, 71,... với cường độ giảm dần theo chiều tăng khối lượng.

1.4. Tính chất hóa học

a) Phản ứng oxi hóa hoàn toàn (phản ứng cháy)



- Số mol H_2O > Số mol CO_2 .

- Số mol ankan cháy = Số mol H_2O – Số mol CO_2 .

- Tỷ lệ $\frac{\text{Số mol H}_2\text{O}}{\text{Số mol CO}_2} = \frac{n+1}{n} = 1 + \frac{1}{n} = T \rightarrow 1 < T \leq 2$.

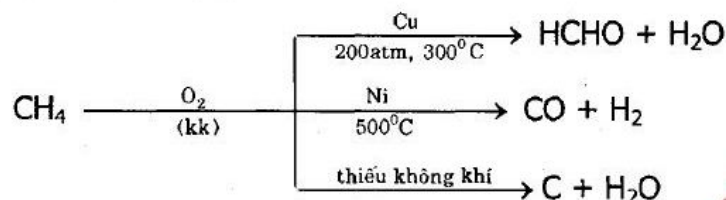
- Phản ứng tỏa nhiều nhiệt. Khí CO_2 , hơi nước và nhiệt tạo ra có thể gây nổ.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

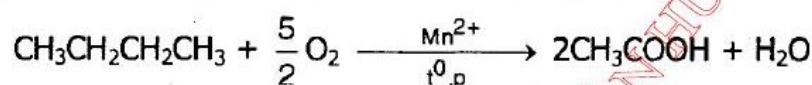
• Nếu không đủ oxi, ankan bị cháy không hoàn toàn, khi đó ngoài CO_2 và H_2O còn tạo ra các sản phẩm như CO , muội than, không những làm giảm năng suất tỏa nhiệt mà còn gây độc hại cho môi trường.

b) Phản ứng oxi hóa không hoàn toàn (oxi hóa chậm)

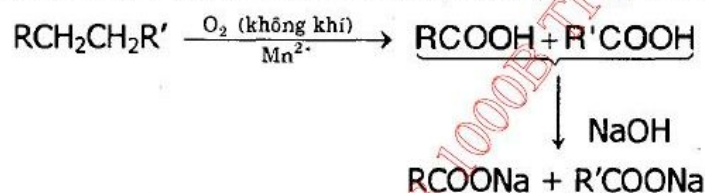
• Tùy theo điều kiện phản ứng, các ankan bị oxi hóa không hoàn toàn cho những sản phẩm khác nhau.



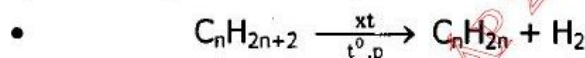
• Nếu mạch cacbon dài, khi oxi hóa có thể bị bẻ gãy:



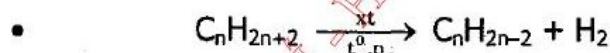
• Phản ứng oxi hóa ankan mạch dài được dùng trong sản xuất xà phòng:



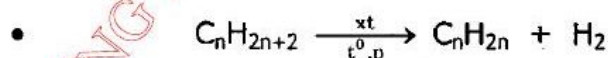
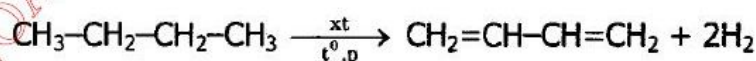
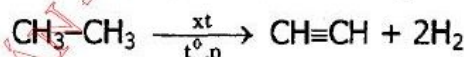
c) Phản ứng tách hiđro (đehiđro hóa)



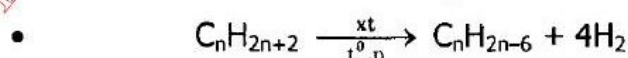
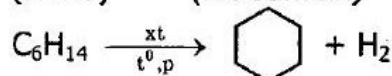
($2 \leq n \leq 5$) (anken)



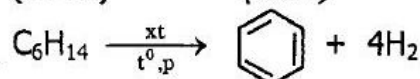
($2 \leq n \leq 5$) (ankin/ankadien)

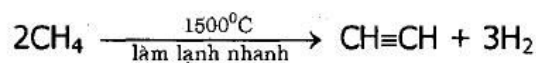


($n \geq 6$) (xicloankan)



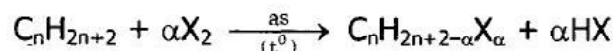
($n \geq 6$) (aren)



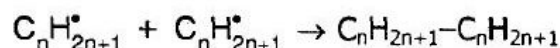


Axetilen phải được tách ngay và làm lạnh nhanh tránh bị nhiệt phân đến cùng thành C và H_2 .

d) Phản ứng thế halogen (X_2)



• Phản ứng xảy ra theo cơ chế thế gốc tự do (S_R), do đó tạo ra một lượng rất nhỏ ankan mới có mạch cacbon gấp đôi so với ankan ban đầu và có cấu tạo rất đối xứng. Ankan này hình thành do hai gốc ankyl tự do liên kết với nhau trong bước tắt mạch phản ứng:



• Khả năng phản ứng thế của halogen đối với ankan:

flo >> clo > brom >> iot

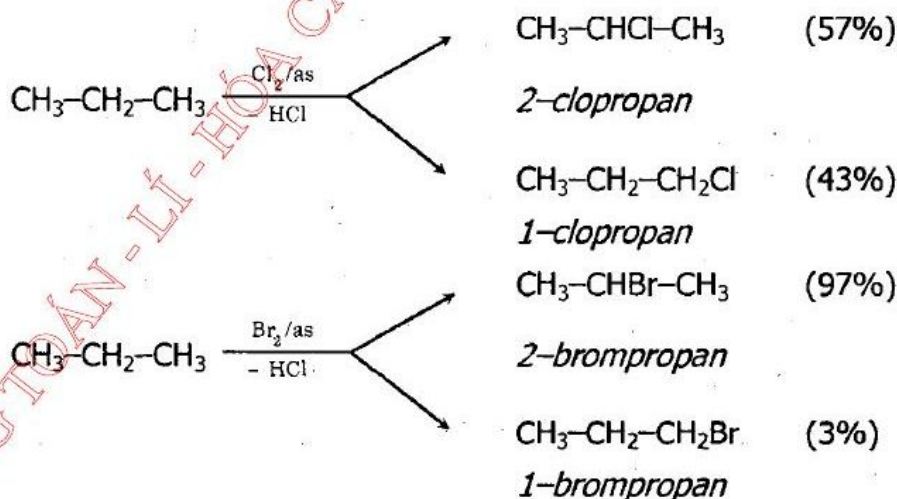
(phân hủy)

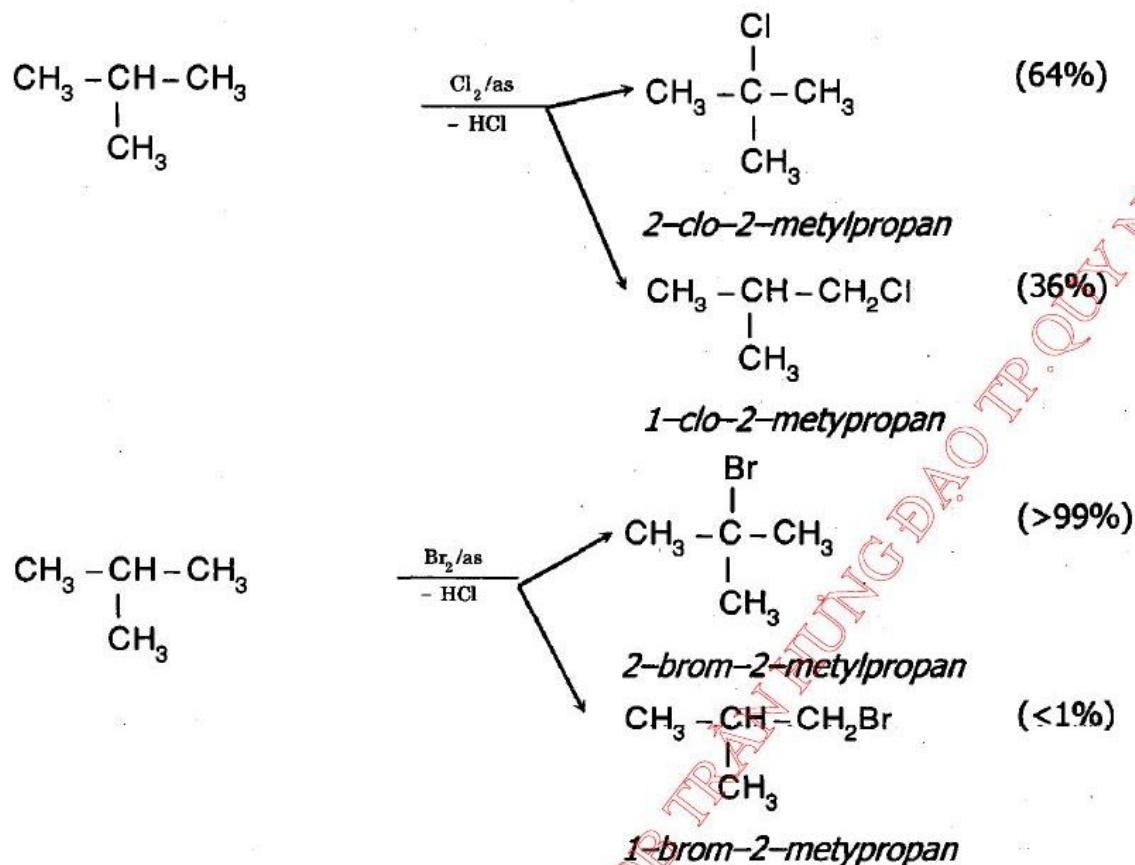
(thuận nghịch)

Phải dùng Cl_2 , Br_2 nguyên chất, không dùng nước clo hoặc nước brom.

• Về nguyên tắc, khi phản ứng xảy ra theo tỉ lệ 1 : 1 ($\alpha = 1$) thì trong phân tử ankan có bao nhiêu vị trí cacbon khác nhau còn hiđro sẽ cho ta bấy nhiêu dẫn xuất monohalogen. Khi đó sản phẩm chính tạo ra ưu tiên thế vào nguyên tử cacbon có bậc cao nhất, bởi vì gốc tự do có bậc càng cao càng dễ hình thành.

• Do khả năng phản ứng của clo cao hơn brom nên tính chọn lọc của brom lớn hơn clo.





• Tỷ lệ các sản phẩm đó phụ thuộc vào số lượng nguyên tử H (n_i) gắn vào nguyên tử cacbon có bậc đang xét (càng nhiều thì phản ứng càng dễ) và khả năng phản ứng r_i của những nguyên tử H đó. Giữa tỷ lệ % sản phẩm thể n_i và r_i có mối liên hệ sau đây:

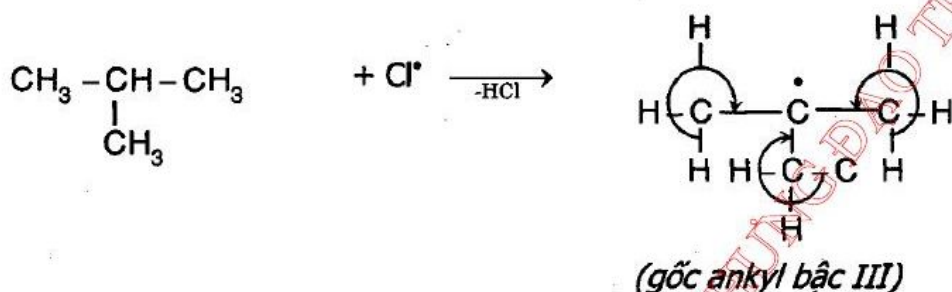
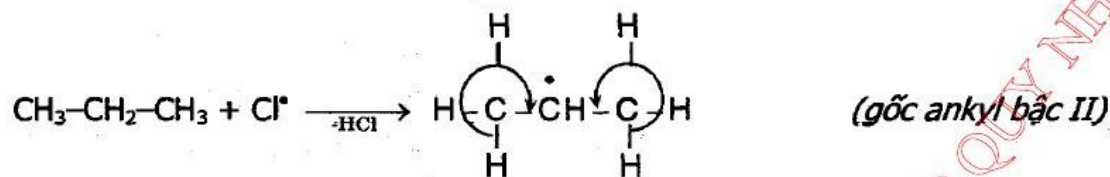
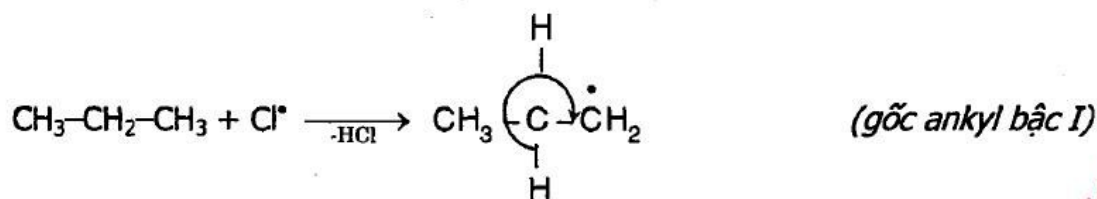
$$\% \text{ sản phẩm thể } = \frac{n_i \cdot r_i}{\sum n_i \cdot r_i} \cdot 100 (\%).$$

Thực nghiệm cho thấy, nếu coi r_i của $\text{C}_I\text{-H}$ là 1,0 thì khả năng phản ứng của $\text{C}_{II}\text{-H}$ và $\text{C}_{III}\text{-H}$ như sau:

	$\text{C}_I\text{-H}$	$\text{C}_{II}\text{-H}$	$\text{C}_{III}\text{-H}$
clo hóa ở 27°C	1,0	3,9	5,1
clo hóa ở 100°C	1,0	4,3	7,0
clo hóa ở 300°C	1,0	3,3	4,0
brom hóa ở 127°C	1,0	82	1600,0

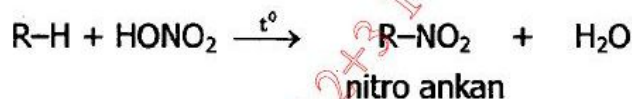
Như vậy bậc của cacbon càng cao thì khả năng phản ứng của H càng lớn. Sự khác nhau về r_i trong phản ứng brom hóa rõ rệt hơn trong phản ứng clo hóa, người ta nói brom có tính chọn lọc cao hơn clo.

• Sở dĩ khả năng phản ứng thể halogen (clo, brom) tăng theo bậc hiđro bị thế là do giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng thể halogen là giai đoạn rút nguyên tử H tạo ra gốc cacbo tự do ($\text{R}^\cdot$), tiểu phân trung gian của phản ứng:



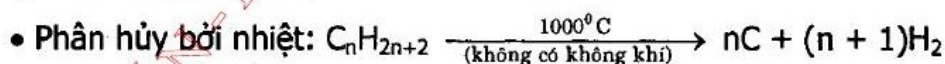
Gốc ankyl bậc III được siêu liên hợp với nhiều liên kết C – H hơn nên bền hơn gốc bậc II và tương tự như vậy thì gốc ankyl bậc II bền hơn gốc ankyl bậc I. Điều đó có nghĩa là năng lượng hoạt hóa của phản ứng tạo ra gốc ankyl bậc III là nhỏ nhất nên tốc độ phản ứng là lớn hơn so với gốc ankyl bậc II và bậc I, người ta nói phản ứng bị *khống chế động học*.

e) Phản ứng nitro hóa và sunfoclo hóa

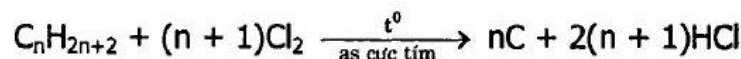


- Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.
- RSO_2Cl chứa 12–18 nguyên tử cacbon, được dùng để chế tạo chất giặt rửa tổng hợp nhờ phản ứng với NaOH .

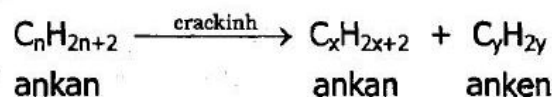
f) Phản ứng phân hủy



- Phân hủy bởi clo:



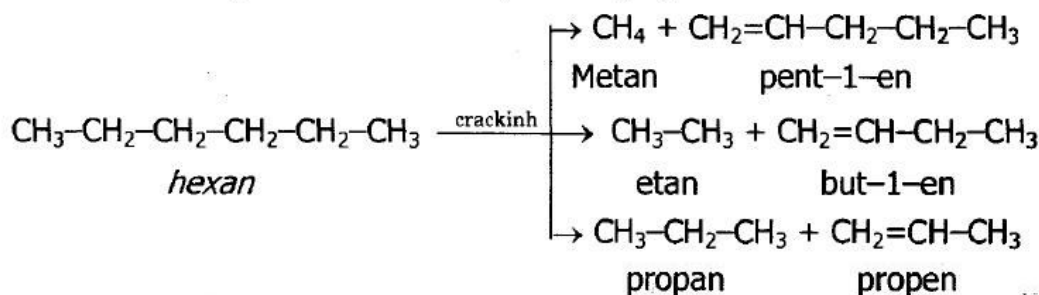
g) Phản ứng crackinh



Điều kiện: $n = x + y$, $x \geq 1$, $y \geq 2$.

- Crackinh xúc tác: $450 - 550^\circ\text{C}$, có xúc tác aluminosilicat hoặc nhôm clorua (cơ chế dị li).

- Crackinh nhiệt: $550^{\circ}\text{C} - 650^{\circ}\text{C}$ (cơ chế gốc).



• Nếu gọi hỗn hợp khí X là các ankan tham gia phản ứng crackinh và hỗn hợp Y là sản phẩm khí tạo thành sau phản ứng $\rightarrow n_X < n_Y \rightarrow P_1 < P_2$ (P_1 là áp suất gây ra bởi hỗn hợp X và P_2 là áp suất gây ra bởi hỗn hợp Y).

$$\text{Mặt khác } m_X = m_Y \rightarrow \bar{M}_X > \bar{M}_Y \rightarrow d_{X/A} = \frac{\bar{M}_X}{M_A} > d_{Y/A} = \frac{\bar{M}_Y}{M_A}$$

$$\text{và } d_{X/Y} = \frac{\bar{M}_X}{\bar{M}_Y} = \frac{n_Y}{n_X} \quad (\text{do } m_X = m_Y) \rightarrow d_{X/Y} > 1$$

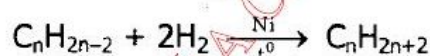
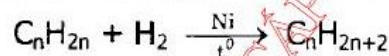
Từ biểu thức $\frac{P_2}{P_1} = \frac{n_Y}{n_X}$ và $d_{X/Y} = \frac{n_Y}{n_X} \rightarrow$ tính được n_Y do đó tính được % ankan

bị nhiệt phân.

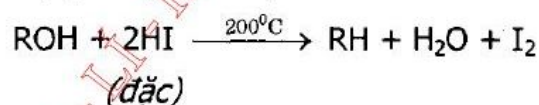
1.5. Điều chế ankan

a) Khai thác từ dầu mỏ, khí tự nhiên qua các con đường crackinh và chưng cất, phân đoạn.

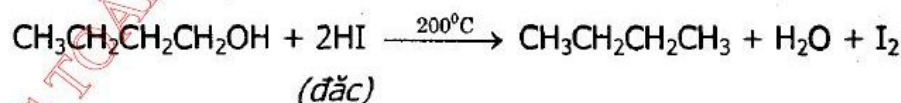
b) Cộng hiđro vào anken, ankin hoặc ankadien tương ứng



c) Phương pháp giữ nguyên mạch cacbon

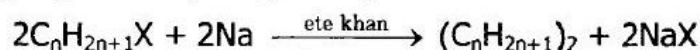


Ví dụ:

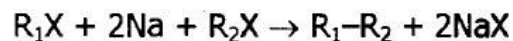
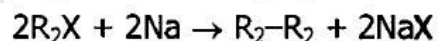
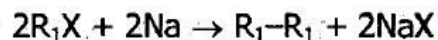


d) Phương pháp tăng mạch cacbon

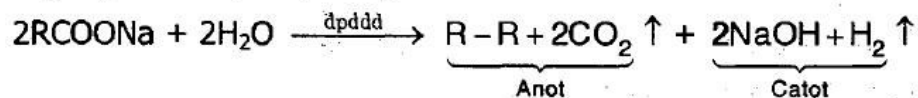
- Tổng hợp Wurtz (Pháp, 1855)



Chú ý: Nếu dùng hai loại dẫn xuất halogen có gốc ankyl khác nhau sẽ thu được hỗn hợp gồm 3 ankan song khó tách khỏi nhau vì chúng có nhiệt độ sôi xấp xỉ bằng nhau:



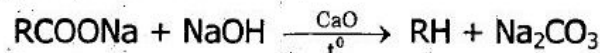
- Tổng hợp Kolbe (Đức, 1849)



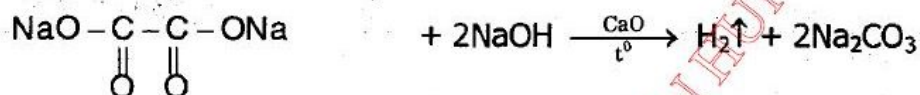
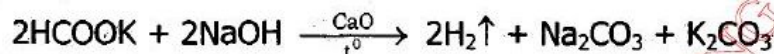
- e) Phương pháp giảm mạch cacbon

- Phương pháp crackinh

- Phương pháp Dumas:

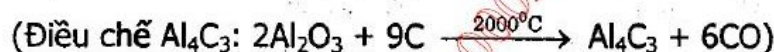
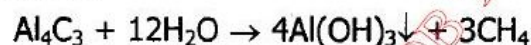


Đặc biệt:

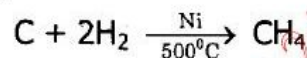


- f) Một số phương pháp điều chế metan

- Từ nhôm cacbua:



- Từ C và H₂:

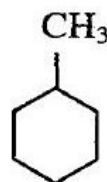


- $CH_3COONa + NaOH \xrightarrow[t^0]{CaO} Na_2CO_3 + CH_4$

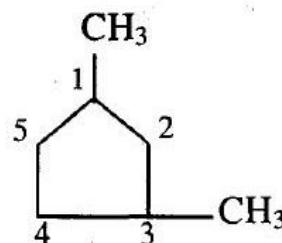
2. Xicloankan

2.1. Công thức tổng quát của dãy đồng đẳng các xicloankan đơn vòng, danh pháp, tính chất vật lý và đồng phân cấu tạo

- Công thức chung C_nH_{2n} ($n \geq 3$).
- Tên của xicloankan đơn vòng = xiclo + tên ankan tương ứng.
- Nếu trong vòng có mạch nhánh thì gọi tên mạch nhánh trước, trong trường hợp có nhiều nhánh, cần đánh số sao cho tổng số các số chỉ vị trí của nhánh là nhỏ nhất. Ví dụ:



metylciclohexan



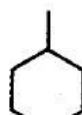
1,3-đimetylciclopentan

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Tên của các gốc hóa trị 1 được lấy từ tên của xicloankan tương ứng bằng cách đổi đuôi *-an* thành *-yl*. Ví dụ:



xiclopropyl



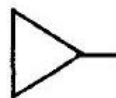
xiclohexyl

- Tính chất vật lí của một vài xicloankan:

Công thức	Tên gọi	$t_{nc}^0 (^{\circ}\text{C})$	$t_s^0 (^{\circ}\text{C})$	$d \text{ (g/ml)}$
$(\text{CH}_2)_3$	xiclopropan	-127	-33	0,689 (ở -40°C)
$(\text{CH}_2)_4$	xiclobutan	-90	13	0,689 (ở 20°C)
$(\text{CH}_2)_5$	xiclopentan	-94	49	0,746 (ở 20°C)
$(\text{CH}_2)_6$	xiclohexan	7	81	0,778 (ở 20°C)
$(\text{CH}_2)_7$	xicloheptan	-8	119	0,810 (ở 20°C)
$(\text{CH}_2)_8$	xiclooctan	15	151	0,830 (ở 20°C)

- Đồng phân cấu tạo:

- Đồng phân về độ lớn (số cạnh) của vòng. Ví dụ:

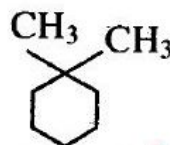


metylcyclopropan

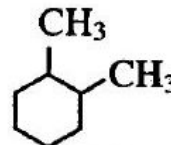


xiclobutan

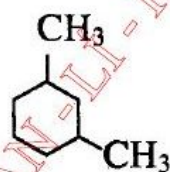
- Đồng phân về vị trí của nhóm thế trong vòng. Ví dụ:



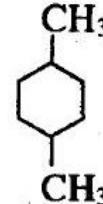
1,1-đimetylcyclohexan



1,2-đimetylcyclohexan

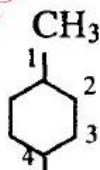


1,3-đimetylcyclohexan

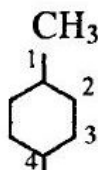


1,4-đimetylcyclohexan

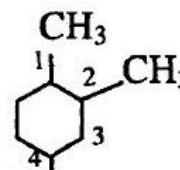
- Đồng phân về mạch nhánh. Ví dụ:

CH₃-CH-CH₃

1-metyl-4-isopropylcyclohexan

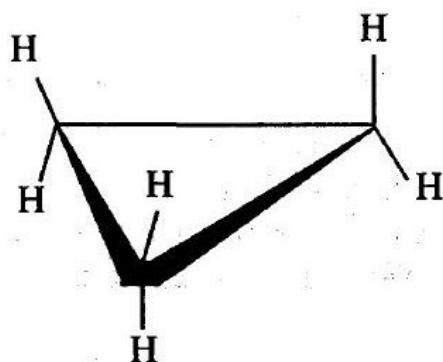
CH₂-CH₂-CH₃

1-metyl-propylcyclohexan

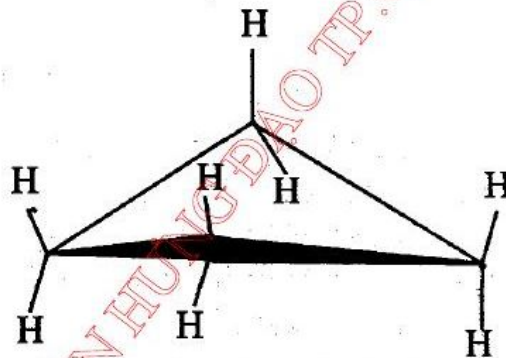
CH₂-CH₃4-etyl-1,2-đimetyl-cyclohexan
(mentan)

2.2. Cấu trúc không gian vòng xicloankan

- Trừ xiclopropan, phân tử xicloankan khác đều *không đồng phẳng*.
- Xiclopropan và xiclobutan là những vòng kém bền do góc CCC bị ép nhiều so với góc hóa trị bình thường của C lai hóa sp^3 ($109,5^\circ$). Ngoài ra liên kết C-C trong phân tử xiclopropan chẳng hạn được hình thành bằng cách xen phủ ở một bên, dẫn đến liên kết này kém bền. Nếu nhìn theo dọc liên kết C-C ta thấy các nguyên tử H ở vị trí che khuất nhau, cũng là nguyên nhân là cho vòng kém bền.

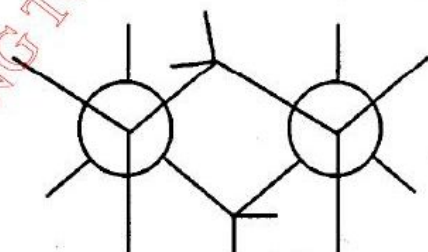
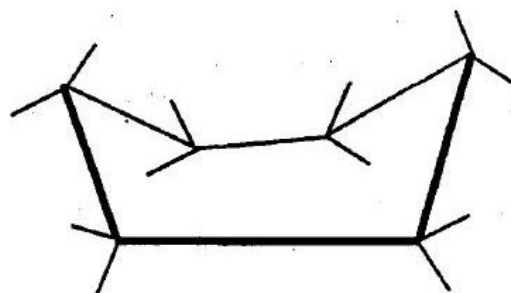
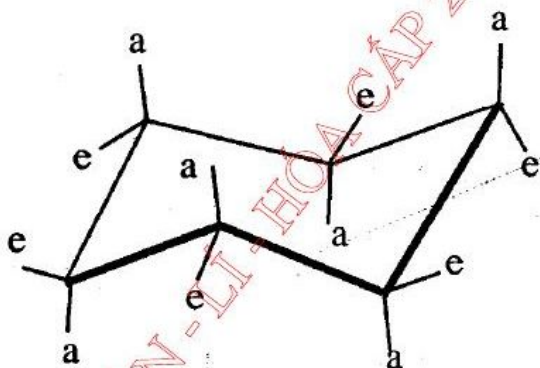


xiclopropan

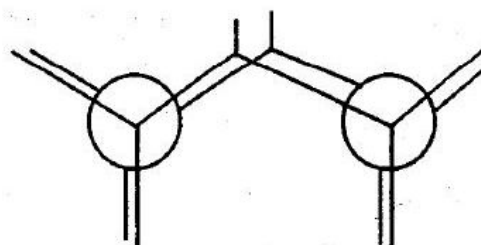


xiclobutan

- Xiclohexan là vòng rất bền tồn tại ở hai dạng: *dạng ghế* và *dạng thuyền*. Ở dạng ghế các góc liên kết tứ diện vẫn được bảo đảm còn các nguyên tử H luôn luôn ở vị trí xen kẽ nên rất bền. Dạng thuyền tuy vẫn đảm bảo góc liên kết nhưng có một số nguyên tử H ở vị trí che khuất nên kém bền hơn.

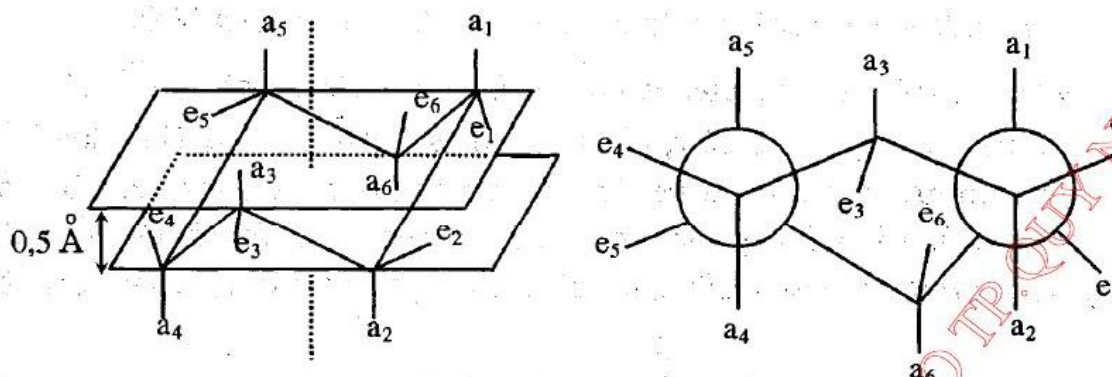


Dạng ghế



Dạng thuyền

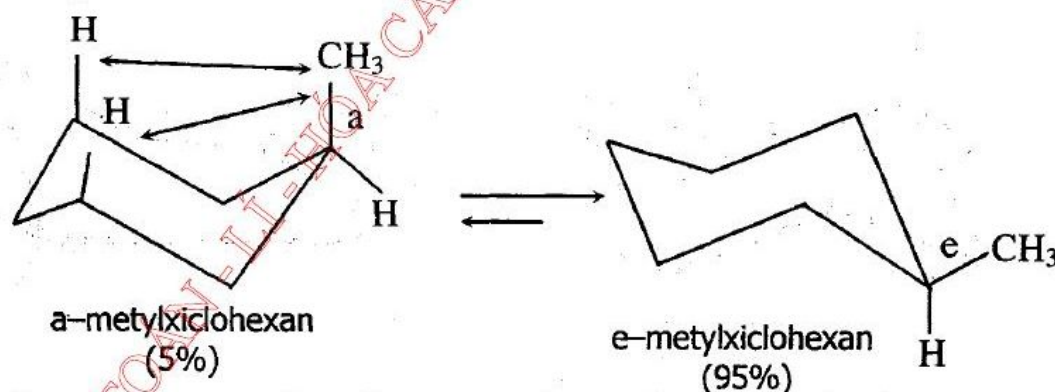
• Liên kết trục và liên kết biên



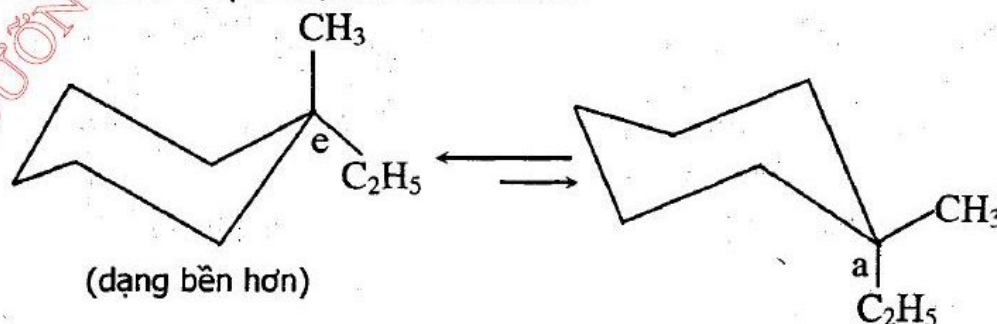
Sáu nguyên tử C của dạng ghế nằm trên hai mặt phẳng song song cách nhau $0,5 \text{ \AA}$. Trục đối xứng phân tử thẳng góc với hai mặt phẳng đó. Có 6 liên kết C-H song song với trục đối xứng phân tử (ba hướng lên trên và ba hướng xuống dưới) được gọi là *liên kết trục* hay *liên kết axial*, kí hiệu a. Còn lại 6 liên kết C-H gần như nằm giữa hai mặt phẳng đó và hướng ra vùng biên của phân tử, được gọi là *liên kết biên* hay liên kết *equatorial*, kí hiệu e.

Hai nguyên tử H cùng liên kết trục mà hướng về cùng một phía thì được coi là ở vị trí *cis* đối với nhau (các cặp a_1-a_3 , a_1-a_5 , a_3-a_5 , a_2-a_4 , a_2-a_6 , a_4-a_6), nếu hướng về hai phía khác nhau thì được coi là vị trí *trans* đối với nhau (các cặp a_1-a_2 , a_1-a_4 , a_1-a_6 , a_2-a_3 , a_2-a_5 , a_3-a_4 , a_3-a_6 , a_4-a_5 và a_5-a_6). Từ đó suy ra các cặp còn lại là *cis* hay *trans* (ví dụ: a_1-e_2 *cis*; e_1-a_2 *cis* và e_1-e_2 *trans*).

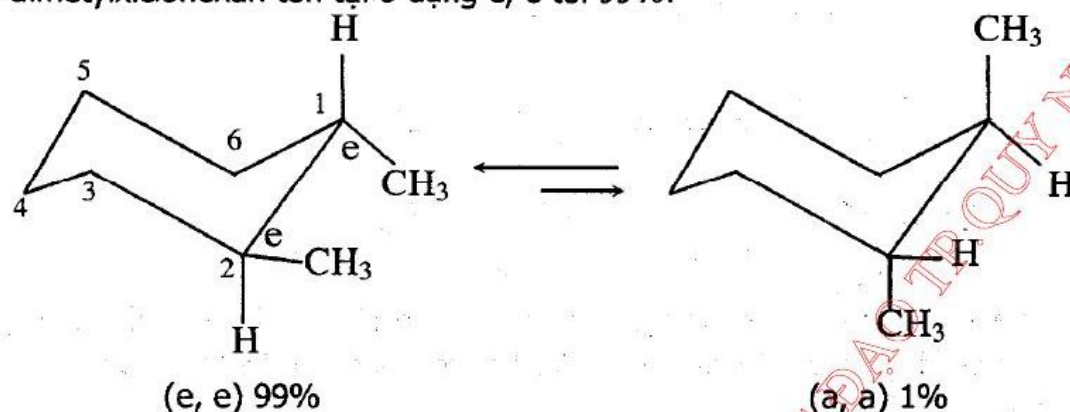
• Dẫn xuất một lần thế $C_6H_{11}X$ có hai dạng a và e tồn tại ở trạng thái cân bằng không thể tách riêng được. Dạng e bền hơn dạng a. Ví dụ ở nhiệt độ phòng cân bằng:



• Dẫn xuất 1,1- hai lần thế $C_6H_{10}XY$ có hai cấu dạng ghế, cấu dạng nào có nhóm thế lớn hơn ở vị trí electron thì bền hơn:



• Các dẫn xuất 1,2-, 1,3- và 1,4- hai lần thế đều có thể tồn tại ở dạng *cis* và *trans*, trong đó có dạng rất bền và dạng kém bền. Ví dụ ở nhiệt độ phòng *trans*-1,2-đimetylcyclohexan tồn tại ở dạng *e*, *e* tới 99%:



2.3. Thông tin về phổ

• Hấp thụ hồng ngoại của xicloankan tương tự như ankan. Riêng dao động hóa trị của liên kết C-H thể hiện ở $\sim 3050\text{cm}^{-1}$ đối với vòng 3 cạnh, cao hơn so với ở ankan và các xicloankan không có sức căng góc, gần với anken và aren.

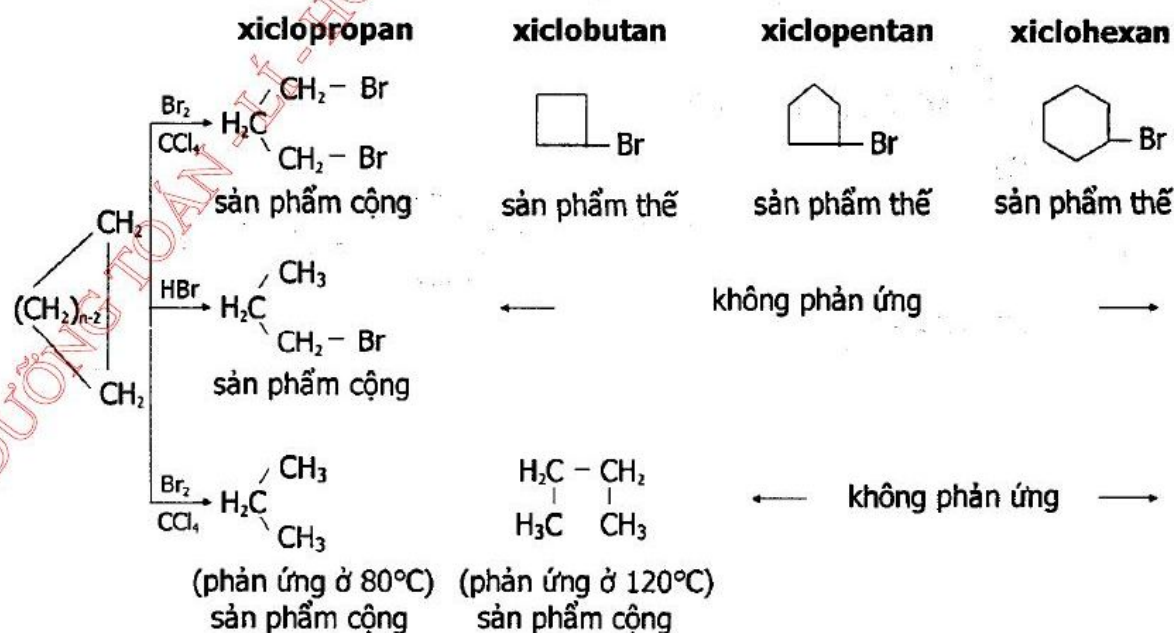
• Độ chuyển dịch hóa học của ^1H và ^{13}C của nhóm CH_2 ở xicloankan biến đổi theo kích cỡ và cấu trúc của vòng. Có nhiều điểm bất thường ở các vòng nhỏ và vòng trung. Ví dụ:

Xicloankan	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_4$	$(\text{CH}_2)_5$	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_8$	$(\text{CH}_2)_{12}$
$\delta(^1\text{H})$, ppm	0,22	1,96	1,51	1,44	1,54	1,34
$\delta(^{13}\text{C})$, ppm	-2,8	22,3	25,8	26,9	27,5	23,8

• Ở nhiệt độ đủ thấp (-110°C) với cấu dạng ghế, 6H_e cho tín hiệu ở 1,64ppm còn 6H_a cho tín hiệu ở 1,15ppm.

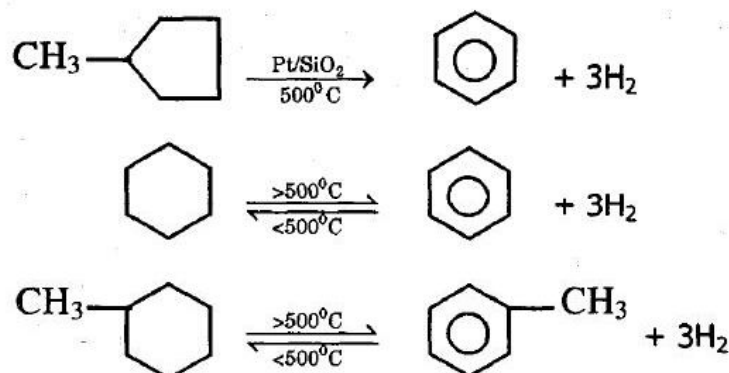
2.4. Tính chất hóa học

a) Phản ứng cộng và thế



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

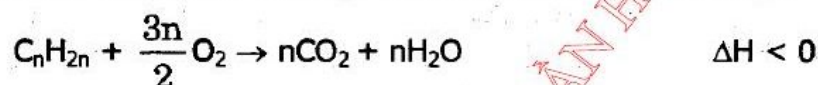
b) Phản ứng nhiệt phân



Các phản ứng này được sử dụng trong phương pháp reforming nhằm tăng chỉ số octan của xăng, hoặc để sản xuất hidrocarbon thơm như benzen, toluen,...

c) Phản ứng cháy

Các xicloankan cháy hoàn toàn tạo thành CO_2 , H_2O và tỏa nhiệt:



2.5. Điều chế xicloankan

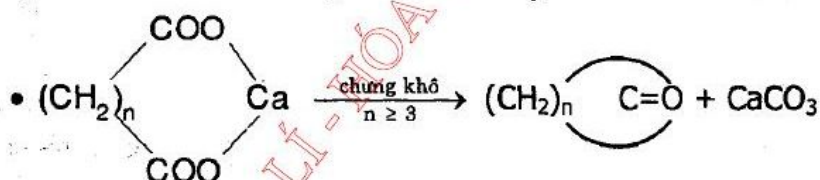
a) *Chưng cất dầu mỏ*, người ta thu được nhiều xicloankan vòng 5, 6 cạnh ở phân đoạn sôi $60 - 90^\circ\text{C}$. Từ phân đoạn này, chưng cất tiếp theo có thể thu được xiclohexan, metylxiclopentan, ... dùng trong công nghiệp.

b) *Đóng vòng dẫn xuất ω, ω -đihalogen ankan bằng Na, Zn*

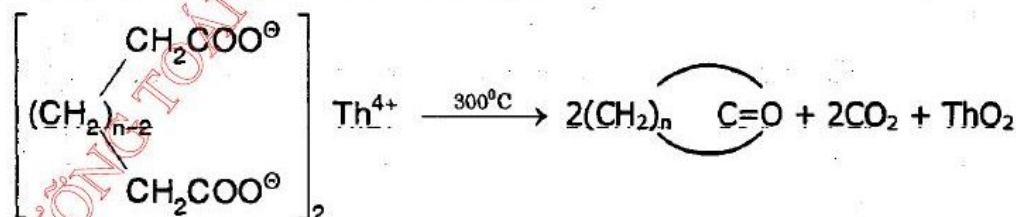


Phản ứng cho hiệu suất tốt khi $n = 5, 6$; hiệu suất thấp khi $n = 3, 4$; rất thấp khi $n > 6$.

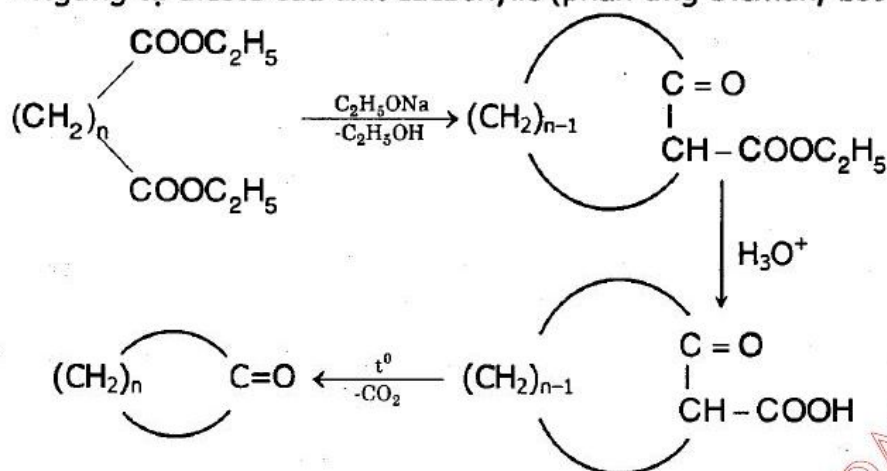
c) *Điều chế xeton vòng rồi khử chúng*



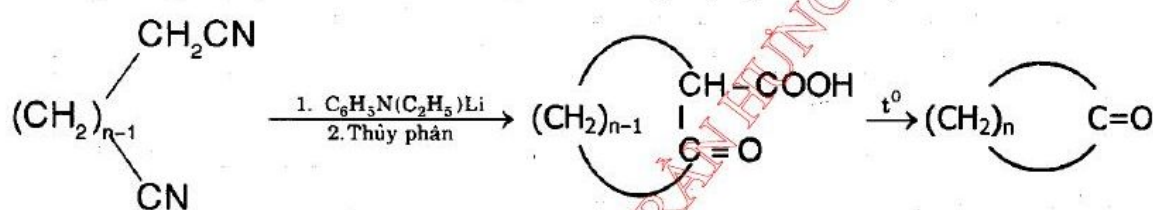
• **Nhiệt phân muối của axit cacboxylic**



- Ngưng tụ dieste của axit cacboxylic (phản ứng Đicman, 1894)



- Đóng vòng nội phân tử đinitrin mạch dài Zigler (Zigler, 1933)



Khử xeton bằng hỗn hợp Zn + HCl



B. BÀI TẬP NÂNG CAO

- Một loại xăng có chứa 4 ankan với phần trăm số mol như sau: heptan (10%), octan (50%), nonan (30%) và decan (10%).

a) Tính khối lượng mol trung bình của xăng.

b) Tính tỉ khối hơi của xăng so với không khí ($\bar{M}_{\text{KK}} = 29\text{g/mol}$).

c) Khi sử dụng loại xăng này để chạy ô tô và mô tô cần trộn lẫn hơi xăng và không khí theo tỉ lệ thể tích như thế nào để phản ứng cháy xảy ra vừa đủ?

d) Nhiệt nóng của ankan có thể tính theo công thức sau:

$$Q = (612n + 197) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

trong đó n là số nguyên tử C trong phân tử ankan.

Hãy tính nhiệt tỏa ra khi đốt cháy 1 mol loại xăng trên.

e) Một xe máy chạy 100km tiêu thụ hết 1,5kg xăng nói trên. Hãy tính xem khi xe chạy 100km chiếc xe máy đó đã tiêu thụ bao nhiêu lít oxi của không khí, thải ra bao nhiêu lít CO_2 và thải ra môi trường một lượng nhiệt bằng bao nhiêu?

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Giả thiết năng lượng giải phóng khi đốt cháy nhiên liệu có 80% được chuyển thành cơ năng, còn lại chuyển thành nhiệt tỏa ra môi trường. Các thể tích khí đo ở $27,3^{\circ}\text{C}$ và 1atm.
- Khi cho propan tác dụng với clo có chiếu sáng, tạo ra các sản phẩm monoclo. Viết cơ chế phản ứng. Cho biết sản phẩm nào là chính và giải thích.
 - Khi cho clo tác dụng với isopentan có chiếu sáng, người ta thu được một hỗn hợp các sản phẩm gồm 1-clo-2-metylbutan (30%), 1-clo-3-metylbutan (15%), 2-clo-3-metylbutan (33%) và 2-clo-2-metylbutan (22%).
 - Viết phương trình phản ứng tạo ra các sản phẩm trên và cơ chế của từng phản ứng.
 - Cho biết sản phẩm nào dễ hình thành hơn và giải thích.
 - Tính khả năng phản ứng tương đối của các nguyên tử hiđro ở các nguyên tử cacbon bậc I, bậc II và bậc III trong các phản ứng trên.
 - Viết công thức cấu tạo của tất cả các dẫn xuất monoclo sinh ra khi clo hóa 2,2,4 – trimethylpentan.
 - Tính thành phần % các dẫn xuất monoclo trên. Cho biết tỉ lệ tốc độ thế hiđro ở nguyên tử C bậc I, bậc II và bậc III là 1 : 3,3 : 4,4.
 - Viết công thức cấu tạo và gọi tên các ankan đồng phân có khối lượng mol 86g/mol.
 - Một trong các đồng phân đó khi brom hóa có chiếu sáng chỉ cho hai dẫn xuất monobrom. Cho biết công thức cấu tạo của đồng phân đó. Đồng phân này cho bao nhiêu dẫn xuất đibrom.
 - Biết rằng thành phần chủ yếu của xăng dầu là hidrocarbon. Hãy giải thích:
 - Vì sao xăng dầu phải được chứa trong các thùng chứa chuyên dụng và phải bảo quản ở những kho riêng?
 - Vì sao các tàu chở dầu khi bị tai nạn thường gây ra thảm họa cho một vùng biển rất rộng?
 - Vì sao khi các chi tiết máy hoặc đồ dùng bị bẩn dầu mỡ người ta thường dùng xăng hoặc dầu hỏa để lau rửa.
 - Vì sao khi bị cháy xăng dầu không nên dùng nước để dập đám cháy?
 - Một hỗn hợp khí gồm một ankan A và 2,24 lít clo được chiếu sáng tạo ra hỗn hợp X gồm 2 sản phẩm thế monoclo và điclo ở thể lỏng có khối lượng 4,26 gam và hỗn hợp khí Y có thể tích 3,36 lít. Cho Y tác dụng với lượng vừa đủ dung dịch NaOH thu 200ml dung dịch có tổng nồng độ mol các muối tan là 0,6M. Còn lại một khí Z thoát ra khỏi dung dịch có thể tích bằng 1,12 lít. Các thể tích khí đo ở đktc.
 - Xác định công thức phân tử của A biết tỉ lệ số mol hai chất dẫn xuất mono và điclo là 2 : 3.
 - Tính % thể tích của hỗn hợp khí (A, Cl_2) ban đầu.

8. Đốt cháy hoàn toàn 4,3 gam một hidrocarbon thu được hỗn hợp sản phẩm trong đó khối lượng CO_2 nhiều hơn khối lượng H_2O là 6,9 gam.
- Xác định công thức phân tử của hidrocarbon
 - Tính thể tích khí O_2 (đktc) tham gia phản ứng cháy.
9. Cho 3 ankan X, Y, Z đều có tỉ khối hơi so với nitơ nhỏ hơn 4,5. Khi tiến hành phản ứng thế với clo mỗi chất chỉ tạo ra được một dẫn xuất thế monoclo (không có đồng phân). Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo của X, Y, Z và các dẫn xuất monoclo của chúng.
10. Khi clo hóa C_5H_{12} ở 100°C thu được các sản phẩm monoclo với tỉ lệ % như sau: 1-clo-2-metylbutan (28,4%), 2-clo-2-metylbutan (24,4%), 3-clo-2-metylbutan (35%), 4-clo-2-metylbutan (12,2%).
- Sử dụng công thức cấu tạo viết phương trình phản ứng và nêu cơ chế phản ứng.
 - Nếu thay clo bằng brom thì các tỉ lệ % trên sẽ biến đổi như thế nào? Giải thích.
 - Hãy dự đoán tỉ lệ % sản phẩm monoclo hóa propan và isobutan.
11. Đốt cháy hoàn toàn a gam hỗn hợp gồm ankan (A và B) hơn kém nhau k nguyên tử cacbon thu được b gam khí CO_2 .
- Hãy tìm khoảng xác định của số nguyên tử cacbon trong phân tử ankan chứa ít nguyên tử cacbon nhất theo a, b, k.
 - Áp dụng: a = 2,72 gam, b = 8,36 gam, k = 2. Tìm công thức phân tử A, B và tính % khối lượng mỗi ankan trong hỗn hợp. Trong số các đồng phân của A, B có đồng phân nào khi tác dụng clo theo tỉ lệ mol 1 : 1 chỉ cho một sản phẩm duy nhất? Gọi tên đồng phân đó.
12. Cho clo tác dụng với butan thu được 2 dẫn xuất monoclo $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.
- Viết phương trình có phản ứng có ghi điều kiện và công thức tạo của hai sản phẩm.
 - Tính tỉ lệ % mỗi sản phẩm thu được, biết rằng nguyên tử H ở cacbon bậc II có khả năng phản ứng cao hơn hiđro ở cacbon bậc I là 3 lần.
13. Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp khí gồm 2 hidrocarbon cùng dãy đồng đẳng. Cho toàn bộ CO_2 và hơi H_2O sinh ra lội chậm qua bình (I) chứa dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dư và bình (II) chứa H_2SO_4 đặc dư mắc nối tiếp. Kết quả khối lượng bình (I) tăng thêm 6,12 gam và bình (II) tăng thêm 0,62 gam. Trong bình (I) có tạo ra kết tủa cân nặng 19,70 gam.
- Xác định công thức cấu tạo và tính khối lượng mỗi hidrocarbon trong hỗn hợp trên. Biết rằng khi clo hóa mỗi hidrocarbon đều cho ra hai đồng phân dẫn xuất monoclo, trong đó hidrocarbon có khối lượng mol lớn hơn tác dụng với clo ở 100°C cho hai đồng phân monoclo với tỉ lệ % là 56,25% và 43,75%.
 - Nếu brom hóa mỗi hidrocarbon đó ở 127°C tạo được bao nhiêu đồng phân monobrom. Tính thành phần phần % mỗi đồng phân tạo thành. Biết rằng khả năng phản ứng halogen hóa tương đối:

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Halogen	t°C	Bậc của cacbon mà nguyên tử H bị thế		
		I	II	III
Clo	100°C	1	4,7	7
Brom	127°C	1	82	1600

14. Khi đốt cháy một thể tích ankan ở thể khí với lượng clo vừa đủ người ta thu được sản phẩm khí duy nhất có thể tích gấp 10 lần thể tích ankan ban đầu.
- Xác định công thức phân tử của ankan
 - Nếu tiến hành phản ứng thế giữa ankan nói trên với clo chỉ thu được 2 dẫn xuất điclo. Xác định công thức cấu tạo của ankan.
15. Khi nitro hóa isobutan bằng axit nitric trong tương khí ở 450°C thì được 65% hợp chất nitro bậc nhất, 7% hợp chất nitro bậc ba, còn lại là sản phẩm cắt mạch.
- Viết phương trình phản ứng nitro hóa.
 - Tính tốc độ thế tương đối của các nguyên tử H ở cacbon bậc nhất và bậc ba. Giải thích các kết quả thu được.
16. Một hidrocarbon A mạch hở thể khí ở điều kiện thường, nặng hơn không khí và không làm mất màu nước brom.
- Xác định công thức phân tử của A biết rằng A chỉ cho một sản phẩm thế monoclo.
 - Trộn 6 gam A với 14,2 gam clo có chiếu sáng thu được 2 sản phẩm ở thể lỏng ở đktc. Cho hỗn hợp khí còn lại đi qua dung dịch NaOH dư thì thấy thoát ra 2,24 lít khí duy nhất ở đktc. Dung dịch trong NaOH có khả năng oxi hóa 200ml dung dịch FeSO₄ 0,5M. Xác định khối lượng mỗi sản phẩm thế.
17. Nhiệt phân 8,8 gam C₃H₈ giả sử xảy ra hai phản ứng:



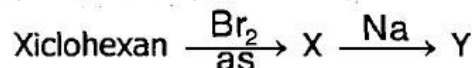
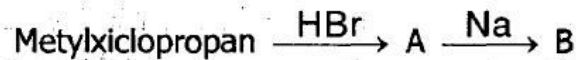
thu được hỗn hợp khí X. Biết có 90% C₃H₈ bị nhiệt phân.

- Tính khối lượng mol trung bình của hỗn hợp X
 - Tính thể tích O₂ (đktc) dùng để đốt cháy hỗn hợp X và khối lượng CO₂, H₂O thu được trong phản ứng này.
 - Nếu cho hỗn hợp X qua nước brom dư còn lại hỗn hợp khí Y có $d_{\text{Y}/\text{H}_2} = 7,3$. Xác định thành phần của hỗn hợp Y.
18. Đốt cháy hoàn toàn 14,4 gam một hidrocarbon A thu được 44 gam CO₂.
- Xác định công thức phân tử của A
 - A thế với Cl₂ trong điều kiện thích hợp thu được 4 sản phẩm monoclo. Xác định công thức cấu tạo của A.
 - Giả sử phản ứng thế xảy ra hoàn toàn, xác định % các sản phẩm trong hỗn hợp sản phẩm thế. Biết khả năng phản ứng của H ở cacbon bậc I, II, III lần lượt là 1, 2, 4.

19. Nạp một hỗn hợp khí X gồm hidrocarbon A và O_2 dư theo tỉ lệ tích 1 : 4 vào khí nhiên kế. Sau khi cho nổ và ngưng tụ hơi nước rồi đưa về nhiệt độ ban đầu thì thu được hỗn hợp khí Y có áp suất giảm chỉ còn một nửa so với áp suất hỗn hợp X.
- Xác định công thức phân tử của A.
 - Tính $\bar{M}_X$ và $\bar{M}_Y$.
 - Tính số mol của hỗn hợp khí cần dùng để tạo ra 20 gam kết tủa khi cho sản phẩm cháy qua dung dịch có chứa 22,2g $Ca(OH)_2$. Giả thiết phản ứng xảy ra hoàn toàn.
20. Cho hỗn hợp 3 hidrocarbon A, B, C trong đó A là một ankan có 20% hidro theo khối lượng, B cũng là một ankan và tỉ khối hơi của C so với hidro là 29. Lấy 8,8 gam B phản ứng với clo trong điều kiện chiếu sáng tạo thành 15,7 gam dẫn xuất một lần thế.
- Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo của A, B, C.
 - Trộn A, B, C theo tỉ lệ thể tích 1 : 2 : 3 với một lượng O_2 dư vào một bình kín có dung dịch 50 lít ở $120^\circ C$, áp suất P_1 atm. Sau khi đốt cháy hoàn toàn, bình được làm lạnh ở $0^\circ C$ và toàn bộ sản phẩm khí cho lội qua bình đựng pyrogallol không màu (hấp thụ O_2) cho đến khi ngã màu xám nhạt bền thì thấy khối lượng bình này tăng 105,6 gam và áp suất trong bình là P_2 atm. Tính P_1 , P_2 .
21. a) Viết công thức cấu tạo của các xicloankan có cùng công thức phân tử C_5H_{10} .
 b) Những dẫn xuất dibrom nào khi tác dụng với Na có thể tạo ra các đồng phân trên. Viết phương trình phản ứng.
 c) Khi cho brom tác dụng với xicloankan C_5H_{10} tạo ra các dẫn xuất brom tương ứng. Từ xicloankan A tạo thành dẫn xuất brom A_1 chứa 53,7% brom. Từ xicloankan B tạo ra dẫn xuất brom B_1 chứa 69,6% brom. Xác định công thức cấu tạo A, A_1 , B, B_1 và viết các phương trình phản ứng.
22. Viết công thức cấu tạo không gian của xiclohexan, metylxiclohexan và cho biết cấu dạng nào bền hơn.
23. Viết công thức cấu tạo cho các hợp chất phù hợp với các đặc tính sau đây và giải thích.
- Chất có công thức phân tử C_4H_8 . Chất này có phản ứng chậm với nước brom nhưng không tác dụng với dung dịch $KMnO_4$.
 - Cấu dạng ghế bền nhất của 1-metyl-1-cloxiclohexan và 1,1-đicloxiclohexan.
 - Đồng phân hình học bền nhất của 1,3-đitert-butylxiclobutan.
24. Viết phương trình phản ứng hidro hóa (dư H_2 và xúc tác Ni) isopropylxiclopropan và isopropenylxiclopropen. Gọi tên các sản phẩm tạo thành.
25. Viết công thức các đồng phân lập thể không đối quang (đồng phân lập thể đi-
 a) của 2-clo-1,3-đimetylxiclohexan và cho biết cấu trúc sản phẩm tạo thành khi cho các đồng phân đó tác dụng với CH_3ONa .

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

26. Xác định B, Y, M trong các phản ứng sau:



27. Giải thích tại sao:

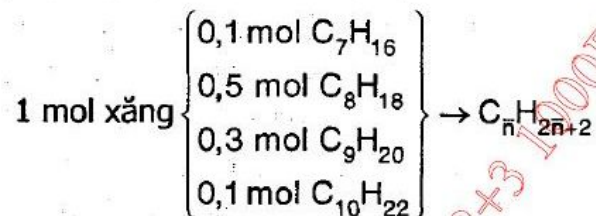
a) *cis*-1,2-đimetylxiclopropan kém bền hơn *trans*-1,2-đimetylxiclopropan?

b) *cis*-1,3-đimetylxiclobutan bền hơn *trans*-1,3-đimetylxiclobutan?

Kiểm tra dự đoán bằng tính toán cho câu a) biết tương tác ở cấu dạng khuất của các nguyên tử, nhóm nguyên tử cạnh nhau và cùng phía với mặt phẳng của vòng xiclopropan: H/H 4 kJ, H/CH₃ 6 kJ, CH₃/CH₃ 11 kJ.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a) Theo bài ra:

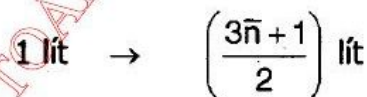
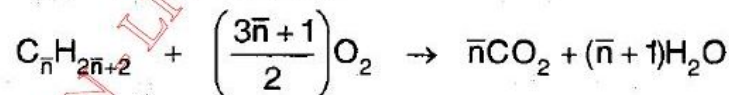


$$\bar{n} = 0,1.7 + 0,5.8 + 0,3.9 + 0,1.10 = 8,4$$

$$\rightarrow \bar{M} = 14\bar{n} + 2 = 119,6 \text{ g/mol.}$$

$$\text{b) } d_{\text{xăng/kk}} = \frac{119,6}{29} = 4,124.$$

c) Phản ứng cháy (nổ) của xăng:



$$V_{\text{O}_2} (\text{đốt cháy hết 1 lít hơi xăng}) = \frac{3\bar{n}+1}{2} = \frac{3.8,4+1}{2} = 13,1 \text{ lít}$$

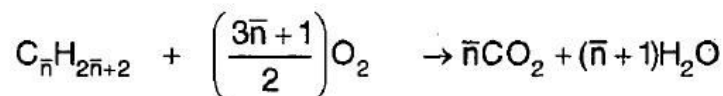
$$\rightarrow V_{\text{không khí}} = 5. V_{\text{O}_2} = 5.13,1 = 65,5 \text{ lít.}$$

$$\rightarrow \text{Tỉ lệ thể tích cần trộn: } \frac{V_{\text{xăng}}}{V_{\text{kk}}} = \frac{1}{65,5}.$$

d) Nhiệt tỏa ra khi đốt cháy 1 mol xăng:

$$Q = 612. \bar{n} + 197 = 612.8,4 + 197 = 5337,8 \text{ kJ/mol.}$$

e) Số mol xăng trong 1,5kg xăng = $\frac{1500}{119,6} = 12,542 \text{ mol}$



$$1 \text{ mol} \rightarrow \left(\frac{3\bar{n}+1}{2}\right) \text{ mol} \rightarrow \bar{n} \text{ mol}$$

Để đốt cháy 1 mol xăng cần số mol O_2 là: $\frac{3.8,4+1}{2} = 13,1 \text{ mol}$

Số mol CO_2 tạo thành khi đốt cháy 1 mol xăng là 8,4 mol

→ Khi đốt cháy 1,5kg xăng (12,542 mol) cần số mol O_2 là:

$$12,542.13,1 = 164,3 \text{ mol}$$

→ Thể tích O_2 tiêu thụ tại $T = 27,3 + 273 = 300,3\text{K}$ và 1 atm là:

$$V_{\text{O}_2} = \frac{n.R.T}{P} = \frac{164,3.0,082.300,3}{1} = 4045,82 \text{ lít}$$

→ Số mol CO_2 tạo thành khi đốt cháy 1,5kg xăng là:

$$12,542.8,4 = 105,35 \text{ mol}$$

→ Thể tích CO_2 thải ra môi trường:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{105,35.0,082.300,3}{1} = 2594,20 \text{ lít}$$

→ Nhiệt tỏa ra khi đốt cháy 1,5kg xăng là:

$$12,542.5337,8 = 66946,69 \text{ kJ}$$

→ Lượng nhiệt thải ra khí quyển là:

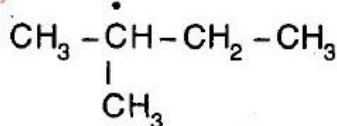
$$Q = \frac{66946,69.20}{100} = 13389,34 \text{ kJ.}$$

2. Cơ chế thế gốc (S_R) → sản phẩm chính là 2-clopropan ($\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$). Giải thích

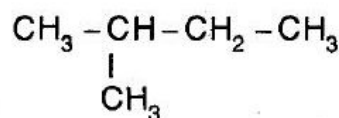
dựa vào độ bền của gốc cacbo tự do $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$.

3. a) Cơ chế thế gốc (S_R).

b) Sản phẩm 2-clo-2-metylbutan dễ hình thành nhất vì gốc cacbo tự do bền nhất.



c) isopentan



có 9 liên kết C-H bậc I, 2 liên

liên kết C-H bậc II và 1 liên kết C-H bậc III. Khả năng phản ứng tương đối của các nguyên tử H:

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\text{C-H bậc I là: } \frac{30 + 15}{9} = 5$$

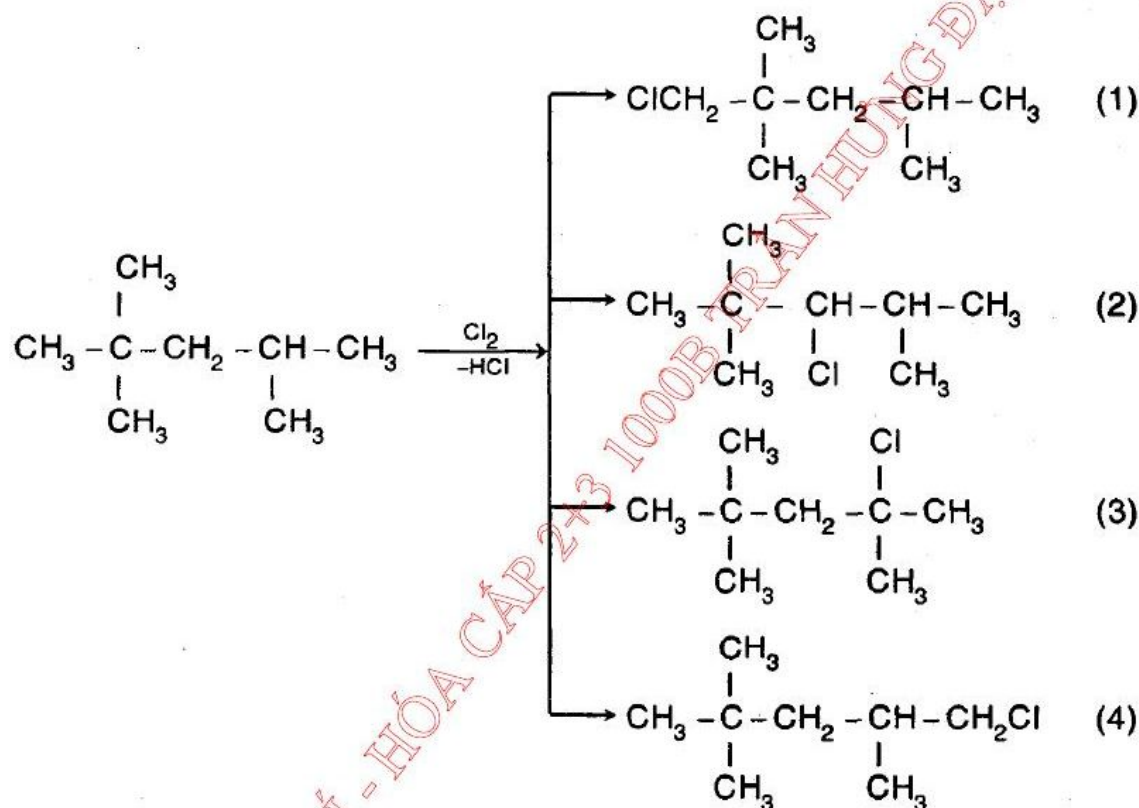
$$\text{C-H bậc II là: } \frac{33}{2} = 16,5$$

$$\text{C-H bậc III là: } \frac{22}{1} = 22$$

→ Khả năng phản ứng tương đối của chúng là:

$$5 : 16,5 : 22 = 1 : 3,3 : 4,4$$

4. a) Các dẫn xuất monoclo sinh ra khi clo hóa 2,2,4 – trimethylpentan:



$$\text{b) } \%(1) = \frac{9 \cdot 1 \cdot 100}{(15 \cdot 1) + (2 \cdot 3 \cdot 3) + (1 \cdot 4 \cdot 4)} = 34,6\%$$

$$\%(2) = \frac{2 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 100}{26} = 25,4\%$$

$$\%(3) = \frac{1 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 100}{26} = 16,9\%$$

$$\%(4) = \frac{6 \cdot 1 \cdot 100}{26} = 23,1\%$$

5. a) C_6H_{14} (5 đồng phân).

b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ có 6 dẫn xuất đibrom.

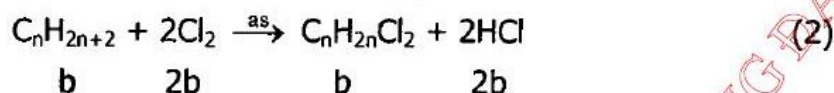
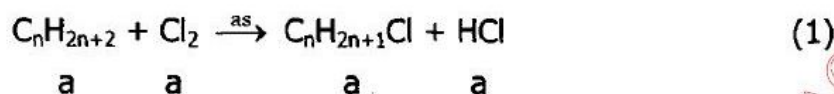
6. a) Vì chúng dễ cháy nổ.

b) Vì dầu mỏ là hỗn hợp hiđrocacbon không tan trong nước, loang ra thành từng mảng trên một vùng rộng lớn gây hủy hoại môi trường biển.

c) Dầu mỡ là hỗn hợp hiđrocacbon dễ bị hòa tan trong dung môi hữu cơ như xăng, dầu hỏa.

d) Xăng dầu nhẹ hơn nước và không tan được trong nước, nên nếu dùng nước để dập tắt đám cháy, càng làm cho nó loang ra tiếp xúc với không khí nhiều hơn nên dễ cháy lớn và cháy rộng hơn.

7. Gọi $a = n_{C_nH_{2n+1}Cl}$ và $b = n_{C_nH_{2n}Cl_2}$



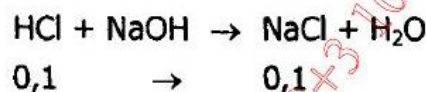
$$\rightarrow m_x = (14n + 36,5)a + (14n + 71)b = 4,26$$

$$\rightarrow 14n(a + b) + 35,5(a + 2b) + a = 4,26 \quad (I)$$

Hỗn hợp khí Y gồm: HCl, C_nH_{2n+2} dư và có thể có Cl_2 dư. Cho Y qua dung dịch NaOH vừa đủ $\rightarrow$ khí Z là C_nH_{2n+2} dư.

• Trường hợp 1: Không dư Cl_2

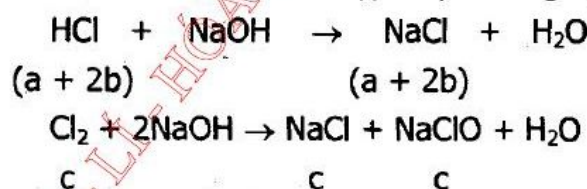
$$(1, 2) \rightarrow n_{HCl} = n_{Cl_2} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ mol}$$



$$\text{Theo bài ra: } n_{NaCl} = 0,6 \cdot 0,2 = 0,12 \text{ mol} \neq 0,1 \text{ mol} \rightarrow \text{loại.}$$

• Trường hợp 2: Dư Cl_2

Gọi c là số mol Cl_2 dư, hỗn hợp Y qua dung dịch NaOH:



$$\rightarrow n_{NaCl} + n_{NaClO} = a + 2b + 2c = 0,12$$

$$\text{Theo bài ra: } \frac{a}{b} = \frac{2}{3} \rightarrow b = 1,5a \quad (II)$$

$$\rightarrow a + 2b + 2c = 4a + 2c = 0,12 \quad (III)$$

$$n_Z = n_{\text{ankan dư}} = \frac{1,12}{22,4} = 0,05$$

$$n_Y = n_{\text{ankan dư}} + n_{HCl} + n_{Cl_2 \text{ dư}} = 0,05 + (a + 2b) + c$$

$$= \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \rightarrow 0,05 + 4a + c = 0,15$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\rightarrow 4a + c = 0,1 \text{ (IV)}$$

$$\text{Giải hệ (I, II, III, IV)} \rightarrow a = 0,02 \text{ mol}; b = 0,03 \text{ mol}; c = 0,02 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n = 2 \rightarrow A \text{ là } C_2H_6.$$

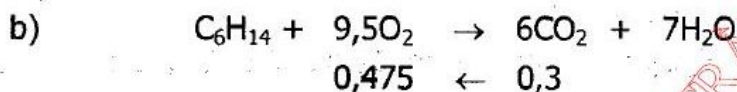
$$\left. \begin{array}{l} b) \quad n_{C_2H_6} \text{ ban đầu} = a + b + 0,05 = 0,1 \text{ mol} \\ n_{Cl_2} \text{ ban đầu} = 0,1 \text{ mol} \end{array} \right\} \rightarrow 50\% C_2H_6 \text{ và } 50\% Cl_2.$$

8. a) Gọi x, y là số mol C, H trong 4,3 gam hidrocarbon $\rightarrow$ khi cháy tạo ra x mol

$$CO_2 \text{ và } 0,5y \text{ mol } H_2O. \text{ Ta có: } \begin{cases} 12x + y = 4,3 \\ 44x - 18 \cdot 0,5y = 6,9 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0,3 \text{ mol C} \\ y = 0,7 \text{ mol H} \end{cases}$$

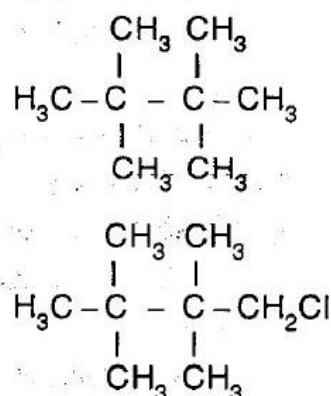
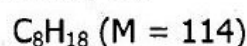
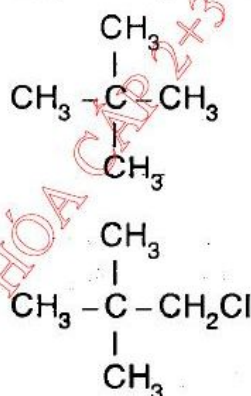
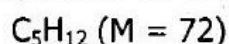
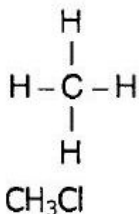
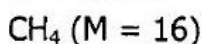
$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{0,7}{0,3} = \frac{7}{3} > 2 \rightarrow \text{hidrocarbon thuộc dãy ankan } (C_nH_{2n+2})$$

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{2n+2}{n} = \frac{7}{3} \rightarrow n = 6 \rightarrow C_6H_{14}.$$

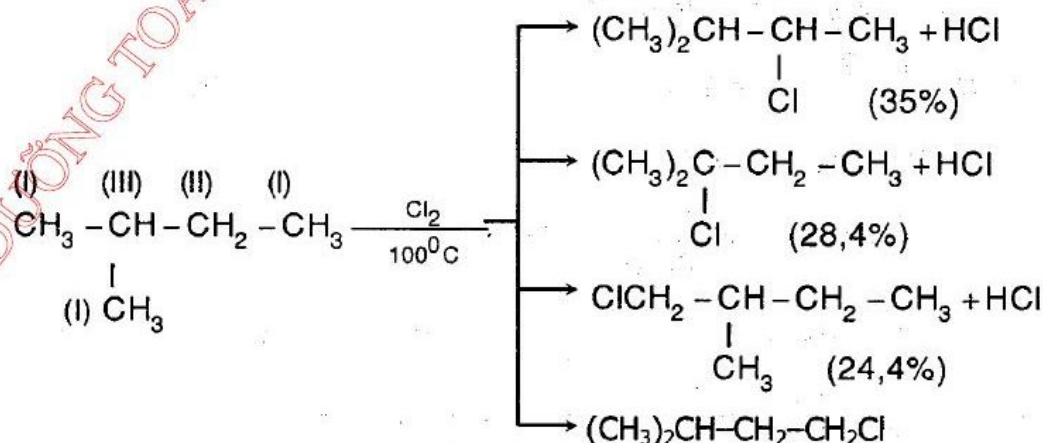


$$\rightarrow V_{O_2} = 0,475 \cdot 22,4 = 10,64 \text{ lít oxi.}$$

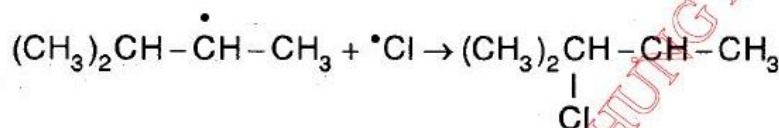
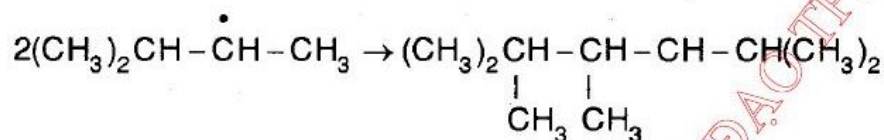
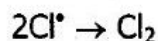
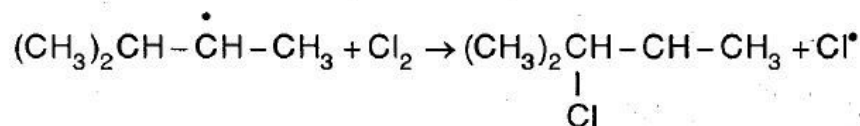
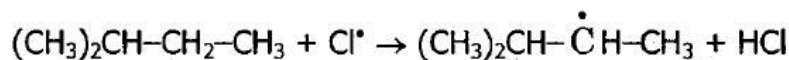
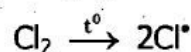
9. $M < 4,5 \cdot 28 = 126$ và phân tử có tính đối xứng cao. Suy ra:



10. a) Từ công thức cấu tạo của sản phẩm suy ra chất đầu là isopentan:



Cơ chế phản ứng: thể gốc tự do (S_R). Ví dụ:

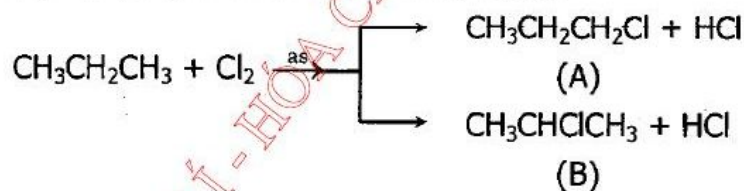


b) Nếu thay clo bằng brom thì tỉ lệ dẫn xuất brom bậc cao (bậc III) tăng, còn các dẫn xuất bậc thấp hơn sẽ giảm do brom có khả năng phản ứng kém hơn clo nên tính chọn lọc phản ứng cao hơn, dễ thế hiđro của cacbon bậc cao.

c) Khả năng phản ứng tương đối của các H ở C bậc khác nhau:

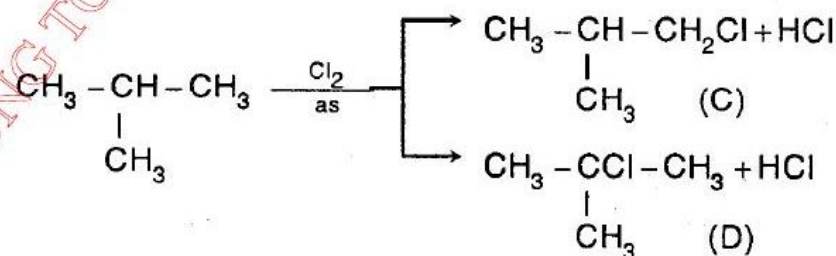
$\text{C}_I - \text{H}$	$\text{C}_{II} - \text{H}$	$\text{C}_{III} - \text{H}$
$\frac{24,4}{6} = \frac{12,2}{3}$	$\frac{35}{2}$	$\frac{28,4}{1}$
1,0	4,3	7,0

- Tỉ lệ % sản phẩm monoclo hóa propan:



$$\%(A) = \frac{6 \cdot 100}{6 + 2 \cdot 4,3} = 41,1\% \rightarrow \%(B) = 58,9\%$$

- Tỉ lệ % sản phẩm monoclo hóa isobutan:



$$\%(C) = \frac{9 \cdot 100}{9 + 7} = 56,25\% \rightarrow \%(D) = 43,75\%.$$

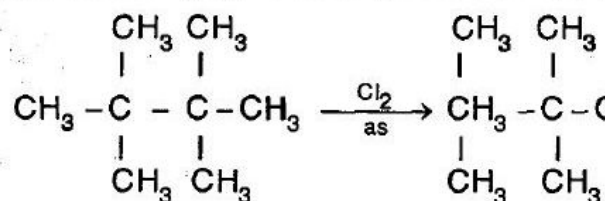
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Nhận xét: Các tỉ lệ % sản phẩm monoclo hóa isopentan, propan, isobutan ở trên cho thấy dẫn xuất clo bậc cao nhất không phải trong mọi phản ứng đều chiếm tỉ lệ % cao nhất.

11. a) A: C_nH_{2n+2} và B: $C_{n+k}H_{2n+2k+2} \rightarrow \frac{b}{22a-7b} - k < n < \frac{b}{22a-7b}$

b) 2 cặp nghiệm $\begin{cases} C_5H_{12} \\ C_7H_{16} \end{cases}$ và $\begin{cases} C_6H_{14} \\ C_8H_{18} \end{cases}$

Đồng phân của $C_8H_{18} \rightarrow 1$ sản phẩm monoclo duy nhất



1 - clo - 2,2,3,3 - tetrametylbutan

12. % sản phẩm thế H (bậc I) = 33,33 %

% sản phẩm thế H (bậc II) = 66,67 %.

13. $m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 6,12 + 0,62 = 6,74\text{g}$

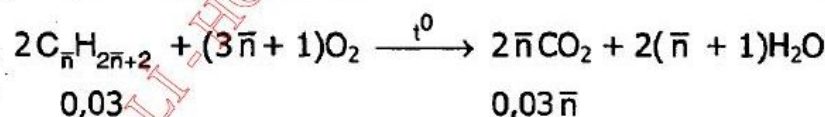
$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{BaCO}_3} = \frac{19,7}{197} = 0,1\text{mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6,74 - 0,1 \cdot 44}{18} = 0,13\text{mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} > n_{\text{CO}_2} \rightarrow 2 \text{ hidrocarbon là 2 ankan.}$$

Gọi công thức chung của 2 ankan là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2} \rightarrow n < \bar{n} < m \leq 4$

$$\rightarrow n_{2 \text{ ankan}} = 0,13 - 0,1 = 0,03\text{mol}$$

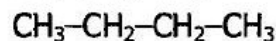


$$\rightarrow \bar{n} = \frac{0,1}{0,03} = 3,33 \rightarrow 1 \leq n \leq \bar{n} = 3,33 < m \leq 4$$

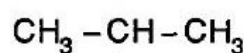
Theo bài ra khi clo hóa cả 2 ankan đều cho 2 đồng phân monoclo

$$\rightarrow \text{nghiệm phù hợp} \begin{cases} n = 3 (C_3H_8) \\ m = 4 (C_4H_{10}) \end{cases}$$

Công thức cấu tạo:

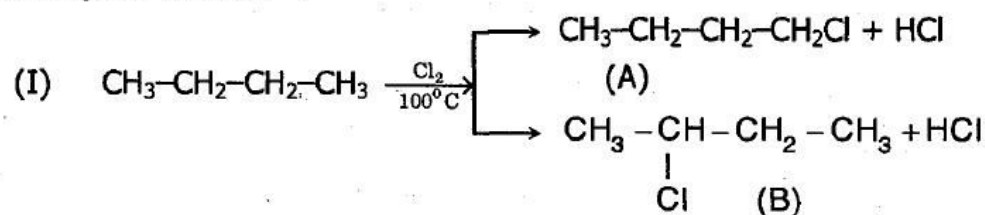


(I)

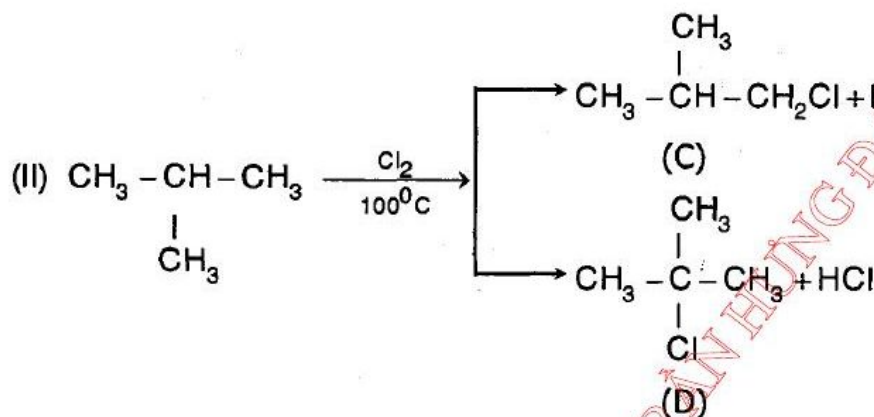


(II)

Biết rằng khi clo hóa:



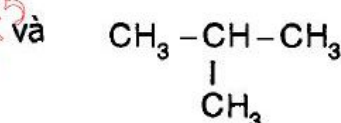
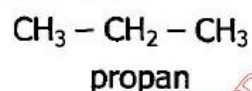
$$\%A = \frac{6.1}{(6.1)+(4.4,3)} \cdot 100 = 25,86\% \rightarrow \%B = 74,14\%$$



$$\%C = \frac{9.1}{(9.1)+(1.7)} \cdot 100 = 56,25\% \rightarrow \%D = 43,75\%$$

Đối chiếu với bài ra $\rightarrow$ C, D phù hợp

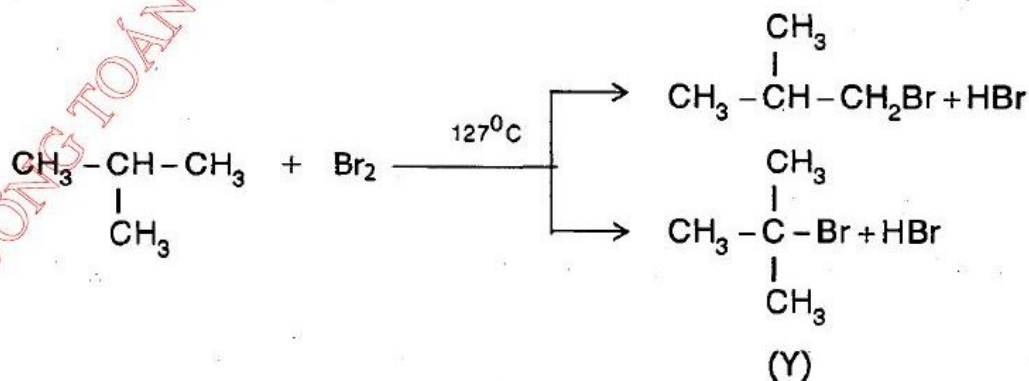
$\rightarrow$ CTCT của 2 ankan:



isobutan
(y mol)

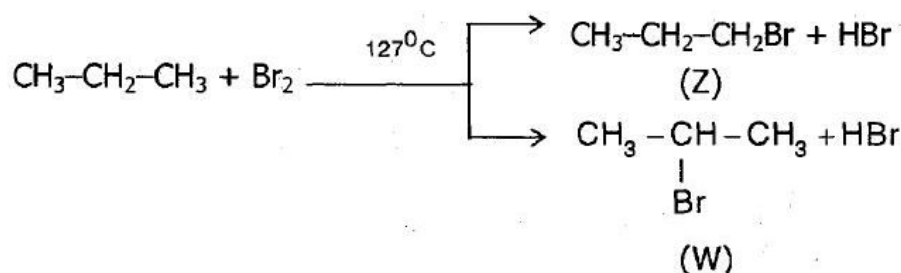
$$\rightarrow \begin{cases} x + y = 0,03 \\ n_{\text{CO}_2} = 3x + 4y = 0,10 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0,02\text{mol} \rightarrow m_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,02 \cdot 44 = 0,88\text{g} \\ y = 0,01\text{mol} \rightarrow m_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,01 \cdot 58 = 0,58\text{g} \end{cases}$$

b) Phản ứng brom hóa:

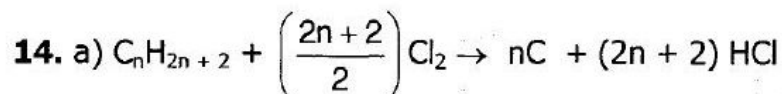


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\%X = \frac{9.1}{(9.1) + (1.1600)} \cdot 100 = 0,56\% \rightarrow \%Y = 99,44\%$$



$$\%Z = \frac{6.1}{(6.1) + (2.82)} \cdot 100 = 3,53\% \rightarrow \%Q = 96,47\%$$

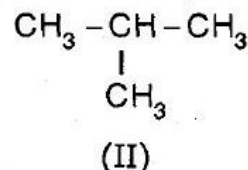


$$\rightarrow 2n+2 = 10 \rightarrow n = 4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$$

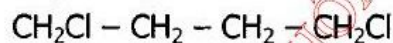
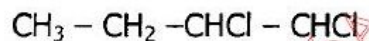
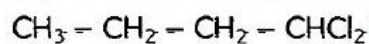
b) Phản ứng thế điclo:



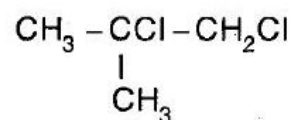
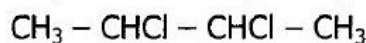
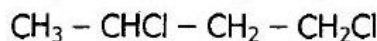
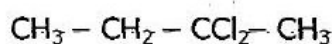
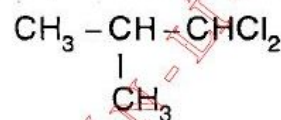
C_4H_{10} có 2 CTCT: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ và



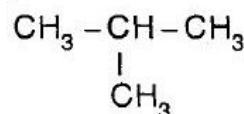
Từ (I) $\rightarrow$ 6 dẫn xuất điclo:



Từ (II) $\rightarrow$ 2 dẫn xuất điclo:



$\rightarrow$ CTCT của ankan là:



15. a) Bạn đọc tự viết phương trình hóa học của phản ứng.

$$b) \text{Tốc độ thế tương đối ở C bậc nhất là } \frac{65}{9} = 7,2 \text{ và ở bậc ba là } \frac{7}{1} = 7 \rightarrow \text{Tốc}$$

độ thế ở C bậc I và bậc III là tương đương nhau $\rightarrow$ phản ứng không có tính chọn lọc. Nguyên nhân là ở nhiệt độ cao (450°C), tính hoạt động của các gốc tự do tăng và cả những liên kết bền vững cũng bị đứt đồng thời.

16. a) A là C_2H_6 : $CH_3 - CH_3$

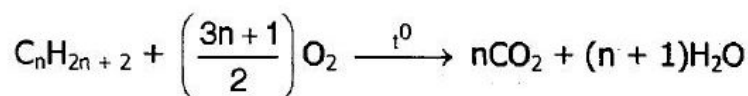
b) $m_{C_2H_5Cl} = 3,225g$ và $m_{C_2H_4Cl_2} = 4,950g$.

17. a) $\bar{M}_x = 23,16 g/mol$

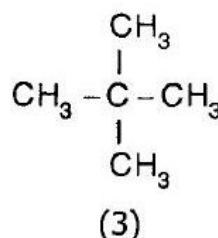
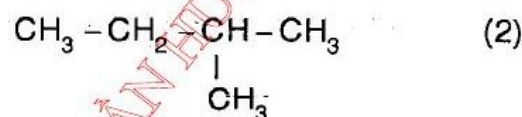
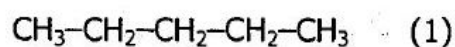
b) $V_{O_2} = 22,4$ lít; $m_{CO_2} = 26,4g$; $m_{H_2O} = 14,4g$.

c) Hỗn hợp Y gồm: $0,12mol CH_4$; $0,06mol H_2$ và $0,02mol C_3H_8$ dư.

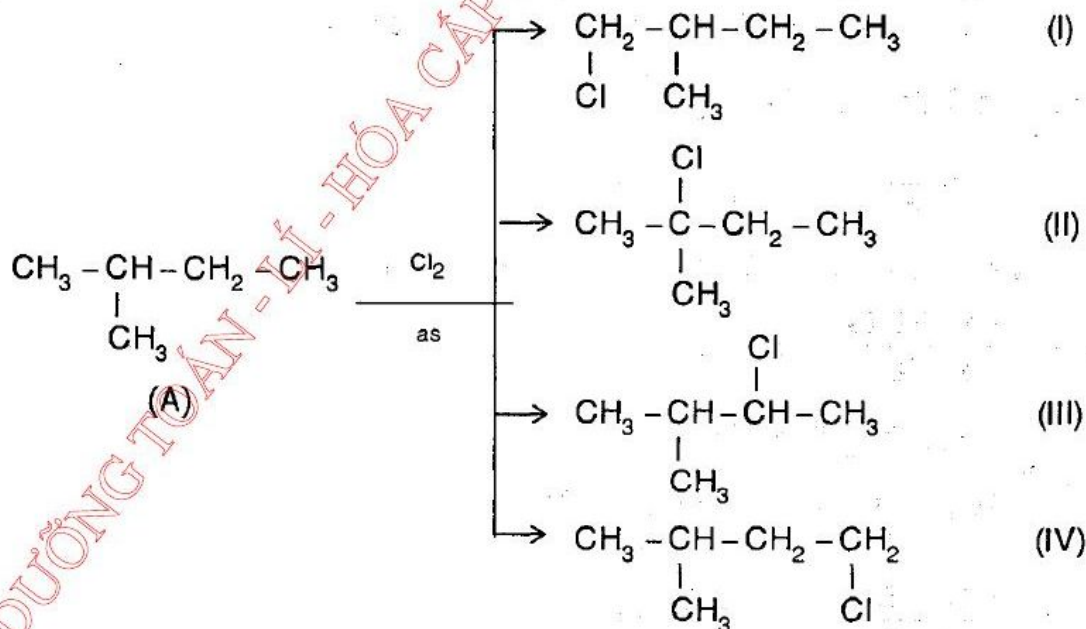
18. $n_{H_2O} = 1,2 > n_{CO_2} = 1 \rightarrow A$ thuộc dãy ankan.



$$\rightarrow \frac{n+1}{n} = \frac{1,2}{1} \rightarrow n = 5 \rightarrow A \text{ là } C_5H_{12} \text{ có 3 đồng phân:}$$



Chỉ có (2) thể với Cl_2 cho 4 sản phẩm monoclo. Các phản ứng thế của A:



Trong A có 1H bậc III, 2H bậc II, 9H bậc I.

Tổng khả năng phản ứng của các nguyên tử H này bằng:

$$4.1 + 2.2 + 9.1 = 17$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$\rightarrow \% (I) = \frac{6}{17} \cdot 100 = 35,3\%$$

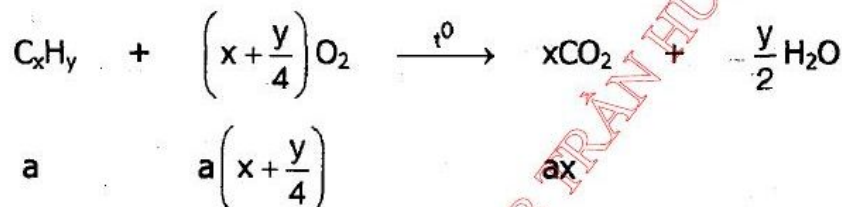
$$\% (II) = \frac{4}{17} \cdot 100 = 23,53\%$$

$$\% (III) = \frac{4}{17} \cdot 100 = 23,53\%$$

$$\% (IV) = \frac{3}{17} \cdot 100 = 17,64\%$$

19. a) Hỗn hợp X $\begin{cases} C_xH_y (A) : a \text{ mol} \\ O_2 : 4a \text{ mol} \end{cases}$ (tỉ lệ 1 : 4)

$\rightarrow m_X = 5a \text{ mol}$ gây áp suất P_X . Phản ứng nổ:



Sau khi ngưng tụ hơi nước đưa về nhiệt độ ban đầu ta có:

Hỗn hợp Y $\begin{cases} n_{CO_2} = ax \text{ mol} \\ n_{O_2 \text{ dư}} = \left[4a - a\left(x + \frac{y}{4}\right)\right] \text{ mol} \end{cases}$

$$\rightarrow n_Y = 4a - 0,25ay = a(4 - 0,25y) \text{ mol gây ra áp suất } p_Y = \frac{1}{2} p_X.$$

Nhiệt độ và thể tích khí kể không đổi nên:

$$\frac{p_X}{p_Y} = \frac{n_X}{n_Y} \Leftrightarrow 2 = \frac{5}{4 - 0,25y} \rightarrow y = 6$$

$$0 < y \leq 2x + 2 \rightarrow y_{\max} = 2x + 2 = 6 \rightarrow x = 2 \rightarrow A \text{ là } C_2H_6.$$

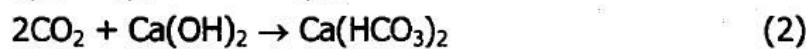
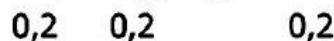
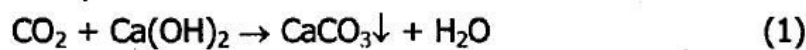
b) $\bar{M}_X = \frac{30a + 32.4a}{a + 4a} = 31,6 \text{ g/mol}$

Hỗn hợp Y $\begin{cases} n_{CO_2} = ax = 2a \text{ mol} \\ n_{O_2 \text{ dư}} = \left[4a - a\left(x + \frac{y}{4}\right)\right] = 0,5a \text{ mol} \end{cases}$

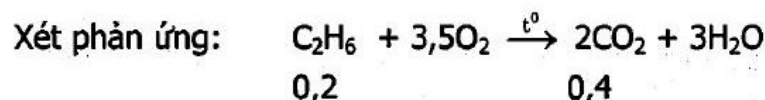
$$\rightarrow \bar{M}_Y = \frac{44.2a + 32.0,5a}{2a + 0,5a} = 41,6 \text{ g/mol}$$

c) $n_{Ca(OH)_2} = \frac{22,2}{74} = 0,3 \text{ mol} > n_{CaCO_3} = \frac{20}{100} = 0,2 \text{ mol}$

→ sản phẩm tạo thành 2 muối:



Từ (1, 2) → n_{CO_2} (A cháy) = 0,2 + 0,2 = 0,4 mol.



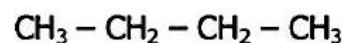
→ $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,2 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{O}_2} = 4 \cdot 0,2 = 0,8 \text{ mol}$

Vậy số mol hỗn hợp khí là 0,2 + 0,8 = 1,0 mol.

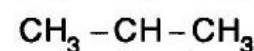
20. a) $d_{\text{C}/\text{H}_2} = 29 \rightarrow M_{\text{C}} = 29 \cdot 2 = 58 \text{ g/mol}$

Đặt C là $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow 12x + y = 58 \rightarrow x \leq 4$

Cặp nghiệm hợp lí $\begin{cases} x = 4 \\ y = 10 \end{cases} \rightarrow \text{C là } \text{C}_4\text{H}_{10} \text{ có 2 công thức cấu tạo:}$



butan

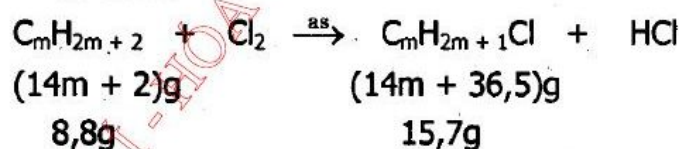


isobutan

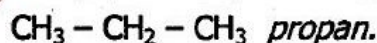
Gọi A là $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \frac{m_{\text{H}}}{M} = \frac{2n+2}{14n+2} = \frac{20}{100} = 0,2 \rightarrow n = 2$

→ CTPT (A) là $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CTCT: } \text{CH}_3 - \text{CH}_3$

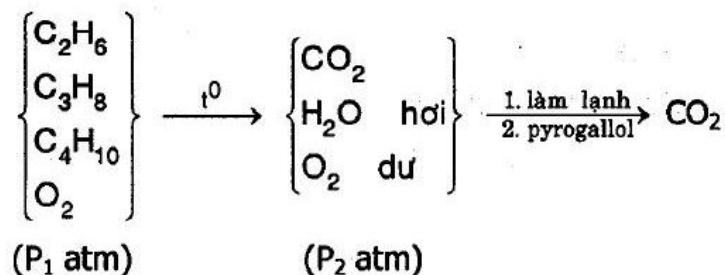
Gọi B là $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$:



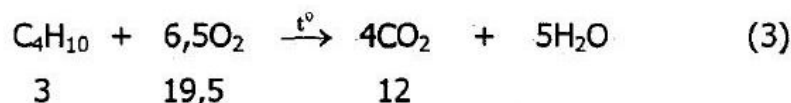
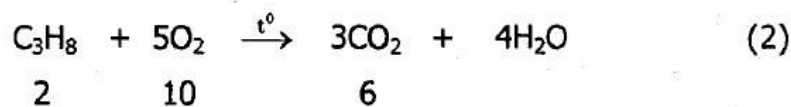
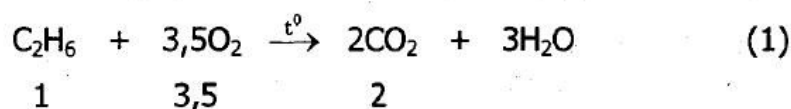
→ $8,8(14m+36,5) = 15,7(14m+2) \rightarrow m = 3 \rightarrow \text{B là } \text{C}_3\text{H}_8$:



b) Theo bài ra $n_{\text{A}} : n_{\text{B}} : n_{\text{C}} = 1 : 2 : 3$ nên để đơn giản ta đặt
 $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 \text{ mol}, n_{\text{C}_3\text{H}_8} = 2 \text{ mol}, n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 3 \text{ mol}.$



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



Pyrogallol hấp thụ O_2 dư nên khối lượng bình tăng 105,6g chính là khối lượng

$$\text{O}_2 \text{ dư} \rightarrow n_{\text{O}_2 \text{ dư}} = \frac{105,6}{32} = 3,3\text{mol}$$

Theo (1, 2, 3) $\rightarrow n_{\text{O}_2}$ phản ứng = 3,5 + 10 + 19,5 = 33mol

$\rightarrow n_{\text{O}_2}$ ban đầu = 33 + 3,3 = 36,3mol

$\rightarrow$ Số mol hỗn hợp ban đầu:

$$n_1 = n_A + n_B + n_C + n_{\text{O}_2} \text{ bđ} = 6 + 36,3 = 42,3\text{mol}$$

$$\rightarrow p_1 = \frac{42,3 \cdot 0,082 \cdot (273 + 120)}{50} = 27,26 \text{ atm.}$$

Hỗn hợp khí sau cùng chỉ còn lại CO_2 có tổng số mol theo (1, 2, 3):

$$n_{\text{CO}_2} = 2 + 6 + 12 = 20\text{mol}$$

$$\rightarrow p_2 = \frac{20 \cdot 0,082 \cdot 273}{50} = 8,95\text{atm.}$$

21. a) C_5H_{10} có 5 đồng phân (bạn đọc tự viết).

b) Hàm lượng 53,7% brom tương ứng với dẫn xuất monobrom $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ (A_1) $\rightarrow$ A là xiclopentan.

Hàm lượng 69,6% brom tương ứng với dẫn xuất đibrom $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (B_1)

$\rightarrow$ B có thể là metylxiclo butan, etylxiclo propan, 1,1-đimetyl xiclopropan hoặc 1,2-đimetyl xiclopropan.

22. Cấu dạng có nhóm methyl ở vị trí e bền hơn.

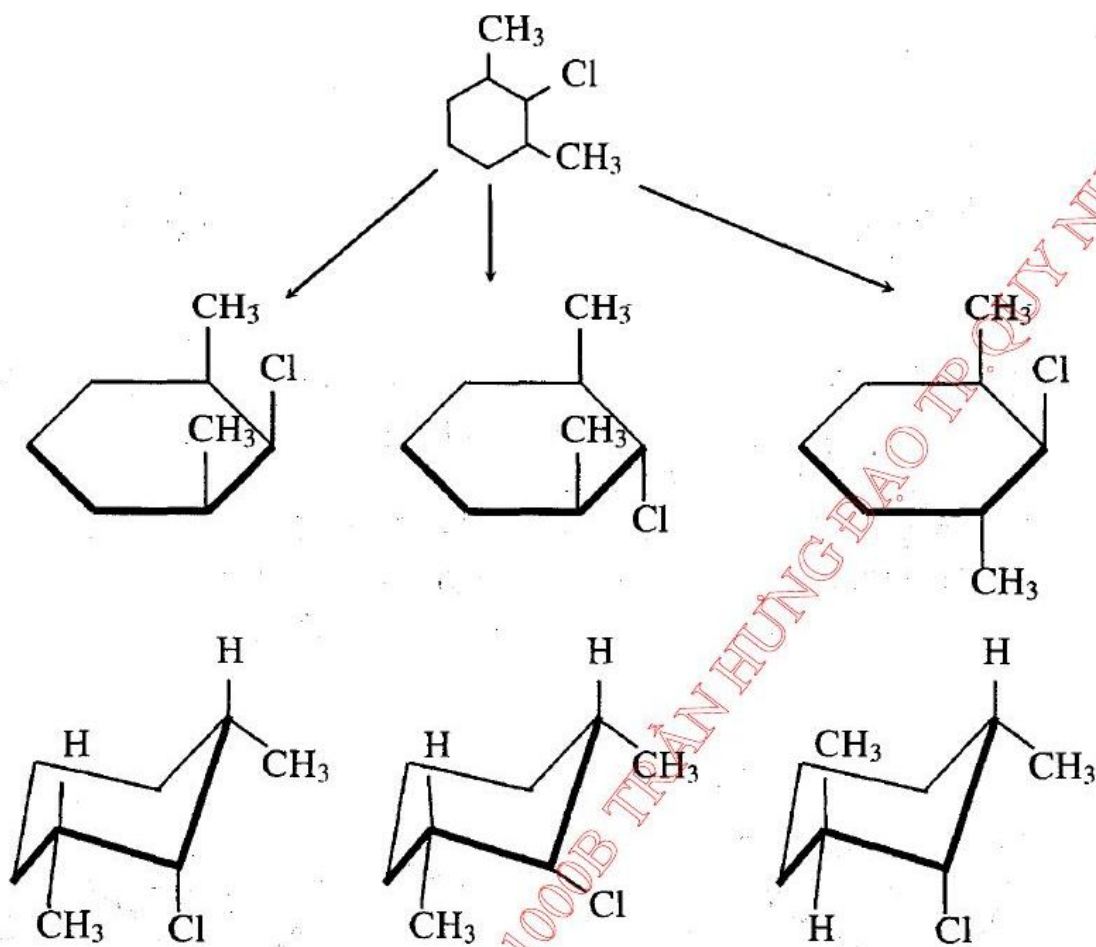
23. a) Xiclobutan.

b) Cấu dạng 1-metyl ở vị trí e bền hơn.

c) *trans*-1,3-đi*tert*-butylxiclobutan.

24. 2,3-đimetyl butan; 2-metylpentan.

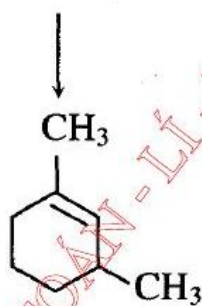
25.



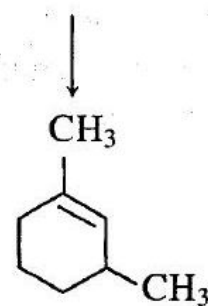
2H ở C bên cạnh đều tách được vì ở vị trí *trans* với Cl

Không tách được vì H ở C bên cạnh không đồng phẳng và đều ở vị trí *cis* đối với Cl

Chỉ có 1H ở vị trí *trans* với Cl là có khả năng tách được.



1,3-đimetylcyclohexen



1,3-đimetylcyclohexen

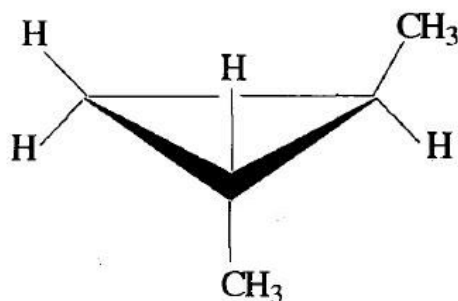
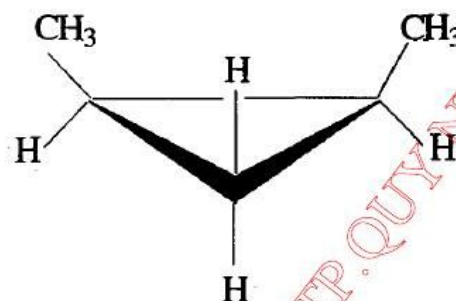
26. B: 3,4-đimetylhexan

Y: xiclohexylxiclohexan

M: 2,3-đimetylbutan (hoặc isohexan).

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

27. a) Cấu dạng bền:

*trans*-1,2-đimetylxiclopropan (I)*cis*-1,1-đimetylxiclopropan (II)

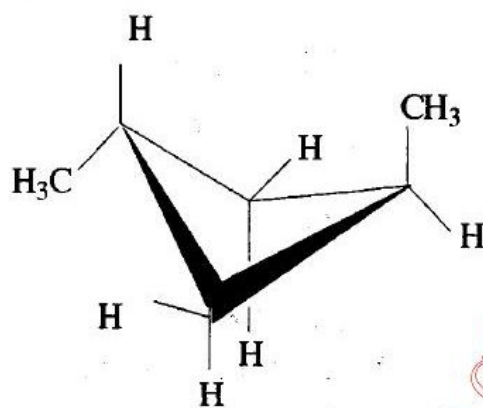
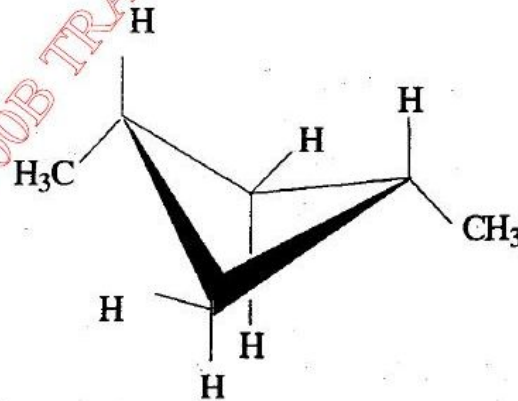
(I) có 2 nhóm CH_3 ở xa nhau, tương tác yếu và (II) có 2 nhóm ở gần nhau, tương tác mạnh $\rightarrow$ (I) bền hơn (II). Cụ thể:

(I) có 4 tương tác CH_3/H và 2 tương tác $\text{H}/\text{H} \rightarrow E_1 = 4,6 + 2,4 = 32 \text{ kJ}$.

(II) có 1 tương tác CH_3/CH_3 , 2 tương tác CH_3/H và 3 tương tác H/H

$\rightarrow E_2 = 1.11 + 2.6 + 3.4 = 35 \text{ kJ} > E_1 = 32 \text{ kJ} \rightarrow$ (I) bền hơn (II).

b)

*trans*-1,3-đimetylxiclopropan (III)*cis*-1,3-đimetylxiclopropan (IV)

Tương tự câu a):

(III) có 1 tương tác CH_3/H và 1 tương tác H/H , (IV) có 2 tương tác $\text{H}/\text{H} \rightarrow$ (IV) bền hơn (III).

Chuyên đề 6: HIĐROCACBON KHÔNG NO

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

1. Định nghĩa và phân loại

1.1. Định nghĩa

Hiđrocacbon không no là những hiđrocacbon có chứa liên kết bội (liên kết đôi hoặc ba hoặc cả hai) trong phân tử.

1.2. Phân loại

a) Hiđrocacbon không no mạch hở

- Một liên kết đôi $C = C \rightarrow$ anken $\rightarrow C_nH_{2n}$ ($n \geq 2$)
- Hai liên kết đôi $C = C \rightarrow$ ankadien $\rightarrow C_nH_{2n-2}$ ($n \geq 3$)
- Một liên kết ba $C \equiv C \rightarrow$ ankin $\rightarrow C_nH_{2n-2}$ ($n \geq 2$)
- Vừa có liên kết đôi vừa có liên kết ba $\rightarrow$ ankenin.

b) Hiđrocacbon không no mạch vòng

- Một vòng chứa một nối đôi $C = C \rightarrow$ xicloanken
- Một vòng chứa hai nối đôi $C = C \rightarrow$ xicloankadien.
- Một vòng chứa nối ba $C \equiv C \rightarrow$ xicloankin

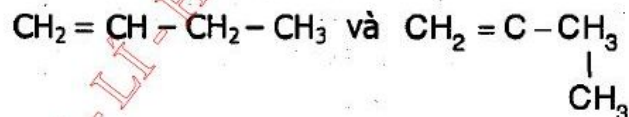
2. Cấu trúc phân tử và đồng phân

2.1. Anken

• Trong phân tử có một nối đôi $C = C$ với nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 , tạo góc phẳng 120° , trong đó có một liên kết σ bền và một liên kết π kém bền (trung tâm của các phản ứng).

• Anken từ C_4 trở đi có các đồng phân cấu tạo:

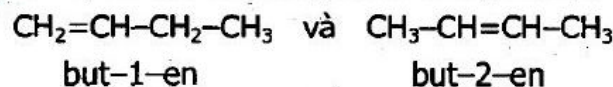
– Đồng phân mạch cacbon, ví dụ:



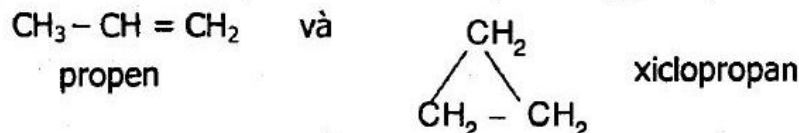
but-1-en
(butilen)

2-metylpropen
(isobutilen)

– Đồng phân vị trí liên kết đôi (nhóm chức), ví dụ:

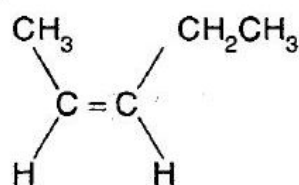


– Đồng phân nhóm chức (liên kết đôi và mạch vòng), ví dụ:

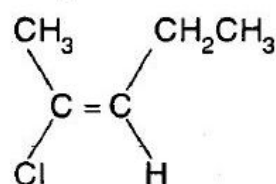


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• Hai nguyên tử C_{sp^2} không thể quay tự do được xung quanh liên kết đôi $C = C$, do đó các anken từ C_4 trở đi có thể xuất hiện đồng phân hình học (*cis-trans* hoặc *Z - E*) nếu mỗi nguyên tử C_{sp^2} đó nối với hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau. Ví dụ:

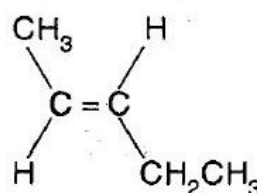


cis-pent-2-en

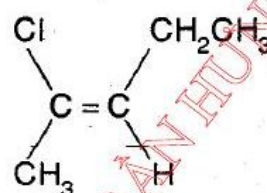


(*E*) -2-clopent-2-en

và



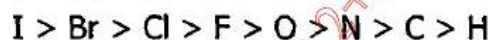
trans-pent-2-en



(*Z*) -2-clopent-2-en

cis- chỉ hai nhóm ankyl cùng phía nối đôi $C = C$ và *trans*- chỉ 2 nhóm ankyl khác phía.

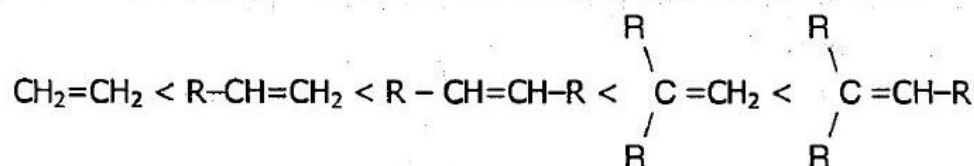
Z- chỉ hai nhóm lớn cùng phía đối với $C = C$ và *E*- chỉ 2 nhóm lớn khác phía. Nhóm lớn được quy định như sau:

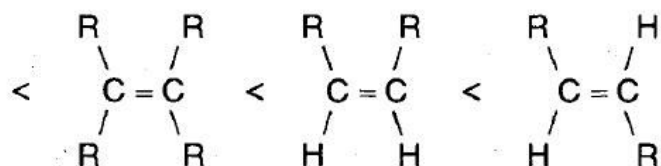


• Với anken từ C_6 trở đi còn có thể có đồng phân quang học nếu trong phân tử có nguyên tử cacbon bất đối, kí hiệu C^* . Đó là nguyên tử liên kết với 4 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau C^*abcd ($a \neq b \neq c \neq d$).

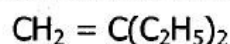
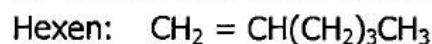
• Các số liệu thực nghiệm cho thấy *đồng phân trans* bền hơn *đồng phân cis* do giảm lực đẩy Van der Waals giữa các nhóm ankyl. Thực nghiệm cũng cho thấy rằng càng nhiều nhóm ankyl dính vào liên kết đôi $C = C$ thì anken càng bền. Điều này được giải thích là do hiệu ứng siêu liên hợp của các liên kết $C - H$ ở cách liên kết đôi một liên kết đơn, tăng dần theo số nhóm ankyl.

Độ bền nhiệt động của các anken nói chung tăng theo trật tự sau:



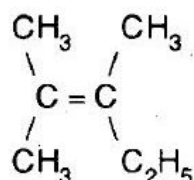
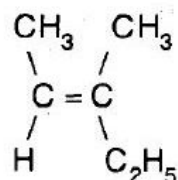


Ví dụ: Entanpi hình thành (sinh nhiệt) của các đồng phân hexen, buten như sau



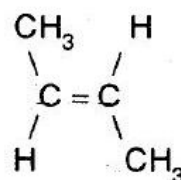
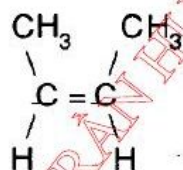
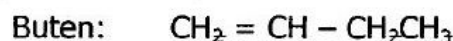
ΔH_{ht}^0 (kJ/mol): -44,1

-51,6



ΔH_{ht}^0 (kJ/mol): -58,7

-59,2



ΔH_{ht}^0 (kJ/mol): -0,8

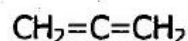
-7,0

-11,2

2.2. Ankađien

• Hai liên kết đôi $\text{C} = \text{C}$ có thể ở liền nhau, hoặc cách nhau một liên kết đơn (ankađien liên hợp), hoặc cách nhau nhiều liên kết đơn (ankađien không liên hợp).

Ví dụ:

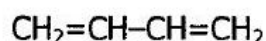


propađien

(anlen)

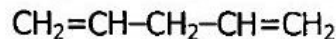


2-metylbuta-1,3-đien



buta-1,3-đien

(butađien)



penta-1,4-đien

• Trong phân tử buta-1,3-đien tất cả 10 nguyên tử (4C và 6H) và 9 liên kết σ (3 liên kết $\text{C} - \text{C}$ và 6 liên kết $\text{C} - \text{H}$) đều nằm trên một mặt phẳng và tạo nên những góc $\sim 120^\circ$. Các orbital p không những xen phủ bên với nhau tạo thành liên kết π giữa C_1 với C_2 và C_3 với C_4 mà còn xen phủ giữa C_2 với C_3 do đó xuất hiện orbital π giải tỏa trên tất cả 4 nguyên tử cacbon (liên kết π liên hợp).

• Ankađien liên hợp cũng có các cấu dạng khác nhau và cũng có đồng phân hình học, nếu nguyên tử C_{sp^2} đầu mạch nối với hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau. Ví dụ $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ có 2 đồng phân hình học, $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHC}_2\text{H}_5$ có 4 đồng phân hình học.

2.3. Ankin

- Trong phân tử có liên kết ba $C\equiv C$ với nguyên tử C lai hóa sp nên phân tử axetilen có cấu tạo thẳng, góc hóa trị 180° .

- Liên kết ba $C\equiv C$ bao gồm 1 liên kết σ bền và 2 liên kết π kém bền. Tuy nhiên liên kết π trong $C\equiv C$ hơi bền hơn so với liên kết π trong $C=C$ nên phản ứng cộng vào liên kết ba xảy ra khó hơn cộng vào liên kết đôi.

- Độ dài liên kết ba rất ngắn ($1,19 \text{ \AA}$) nên electron ở gần nhân và bị hạt nhân hút mạnh $\rightarrow$ nguyên tử C ở nối ba có độ âm điện lớn nhất trong các loại nguyên tử cacbon ($\chi_{C\equiv C} = 3,29$) $\rightarrow$ các ankin có nối ba đầu mạch (ank-1-in) sẽ có nguyên tử H linh động vì liên kết $H-C\equiv C-$ phân cực rất mạnh, dễ bị cắt đứt để đóng vai trò tác nhân trong phản ứng cộng hoặc phản ứng thế với ion kim loại.

3. Thông tin về phổ

3.1. Anken

- Phổ hồng ngoại của anken được đặc trưng bởi dao động hóa trị của $C=C$ ở vùng $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ và dao động biến dạng của $=C-H$ *trans* ở $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ và *cis* ở $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$.

- Trên phổ tử ngoại của anken có cực đại ở $180 - 200 \text{ nm}$.

- Tín hiệu về proton ở nối đôi thể hiện trong vùng $4,5 - 6,5 \text{ ppm}$ trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

3.2. Polien

- Phổ electron của các polien liên hợp rất có ích trong việc xác định cấu tạo của các polien thiên nhiên cũng như tổng hợp. Khi mạch liên hợp kéo dài thì $\lambda_{\max}$ và $\epsilon_{\max}$ đều tăng mạnh. Các nhóm thế gắn vào liên hợp làm tăng $\lambda_{\max}$ theo những số gia riêng có tính chất cộng tính. Ví dụ, mỗi nhóm ankyl làm tăng $\lambda_{\max}$ thêm 5 nm , mỗi nhóm $RO-$ làm tăng 6 nm và nhóm $RS-$ làm tăng tới 30 nm .

- Giá trị $\nu_{C=C}$ của các polien liên hợp nhỏ hơn $\nu_{C=C}$ ở polien thường cũng như ở anken, tất cả chúng đều nằm ở vùng $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. $\nu_{C=C}$ của anlen thì lên tới 1950 cm^{-1} tức nằm trung gian giữa $\nu_{C=C}$ anken và $\nu_{C\equiv C}$ ankin ($2100 - 2300 \text{ cm}^{-1}$). Dao động hóa trị của liên kết $C_{sp^2}-H$ ở polien thường và polien liên hợp giống như ở anken ($3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$).

- Độ chuyển dịch hóa học của proton gắn với C_{sp^2} ở polien thường và polien liên hợp không khác mấy so với anken ($\sim 4,5 - 6,0 \text{ ppm}$) còn của proton anlen thì thấp hơn hẳn ($\sim 4,0 - 5,0 \text{ ppm}$).

3.3. Ankin

- Các ankin đơn giản hấp thụ ở vùng tử ngoại xa. Nếu trong phân tử có các liên kết ba liên hợp với nhau hoặc có các liên kết đôi thì cực đại hấp thụ chuyển về vùng tử ngoại gần.

• Các ankin không đối xứng có vân hấp thụ yếu ở vùng $2100 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C} \equiv \text{C}$. Các ankin mà liên kết ba ở đầu mạch (ank-1-in) rất dễ nhận ra nhờ vân hấp thụ trung bình ở khoảng 3300 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{H} - \text{C}_{\text{sp}}$ (cao hơn hẳn so với của liên kết $\text{H} - \text{C}_{\text{sp}^2}$ và $\text{H} - \text{C}_{\text{sp}^3}$).

• Độ chuyển dịch hóa học của proton đính trực tiếp với C_{sp} lớn hơn so với proton đính với C_{sp^3} nhưng nhỏ hơn nhiều so với đính với C_{sp^2} , trong khi đó δ của proton ở vị trí β thì thay đổi không đáng kể.

• Độ chuyển dịch hóa học của ^{13}C mang liên kết ba và của cacbon đính trực tiếp với nó đều nhỏ hơn một cách bất thường so với anken và ankan tương ứng.

4. Tính chất vật lí

• Hidrocacbon không no có nhiều tính chất vật lí như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng riêng, tính tan, ... tương tự hidrocacbon no có cùng số nguyên tử cacbon và cùng bộ khung cacbon.

• Một số quy luật về nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy:

- Ank-1-en và ank-1-in có nhiệt độ sôi thấp hơn ankan tương ứng.
- Sự chuyển dịch nối đôi và nối ba từ đầu mạch vào phía trong làm tăng nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy.
- Đồng phân *cis* có nhiệt độ sôi cao hơn và nhiệt độ nóng chảy thấp hơn đồng phân *trans*.
- Sự liên hợp làm tăng nhiệt độ sôi.

Hằng số vật lí của một số hidrocacbon không no

Tên	Công thức cấu tạo	t_{nc}^0 ($^{\circ}\text{C}$)	t_{s}^0 ($^{\circ}\text{C}$)	d (g/cm 3)
eten (etilen)	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	-169	-104	0,57 (-110 $^{\circ}\text{C}$)
propen	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	-186	-47	0,61 (-50 $^{\circ}\text{C}$)
but-1-en	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-185	-6	0,63 (-6 $^{\circ}\text{C}$)
2-metylpropen	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	-7	0,63 (-7 $^{\circ}\text{C}$)
<i>cis</i> -but-2-en	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	-139	4	0,64 (20 $^{\circ}\text{C}$)
<i>trans</i> -pent-2-en	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	-106	1	0,66 (20 $^{\circ}\text{C}$)
pent-1-en	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-165	30	0,64 (20 $^{\circ}\text{C}$)
<i>cis</i> -pent-2-en	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-151	37	0,66 (20 $^{\circ}\text{C}$)
<i>trans</i> -pent-2-en	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-140	36	0,65 (20 $^{\circ}\text{C}$)
buta-1,3-đien	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	-109	-4,5	0,65 (20 $^{\circ}\text{C}$)
isopren	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$	-120	34	0,68 (20 $^{\circ}\text{C}$)
etin (axetilen)	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	-82	-75	0,62 (-80 $^{\circ}\text{C}$)
propin	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	-104	-23	0,68 (-27 $^{\circ}\text{C}$)

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

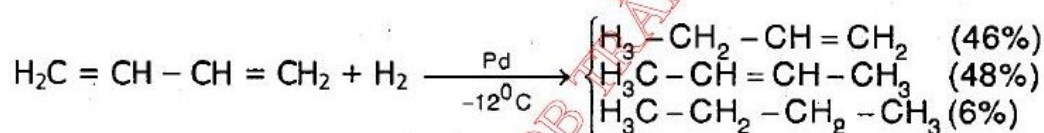
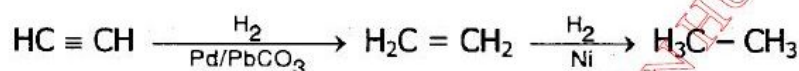
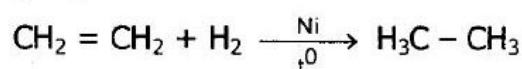
but-1-in	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-130	8	0,67 (0°C)
but-2-in	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-28	27	0,70 (20°C)
pent-1-in	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-106	40	0,70 (20°C)
pent-2-in	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-101	55	0,71 (20°C)

5. Tính chất hóa học

Sự có mặt của liên kết π trong phân tử làm cho hiđrocacbon không no có khả năng phản ứng cao hơn hiđrocacbon no. Người ta nói nối đôi và nối ba là những trung tâm phản ứng và được coi là những nhóm chức.

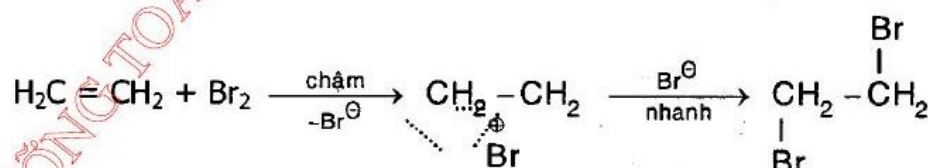
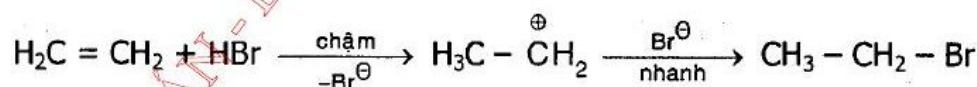
5.1. Phản ứng cộng hiđro (hiđro hóa)

Những phản ứng này tỏa nhiệt và chỉ xảy ra trên bề mặt chất xúc tác kim loại như Ni, Pt, Pd, ...

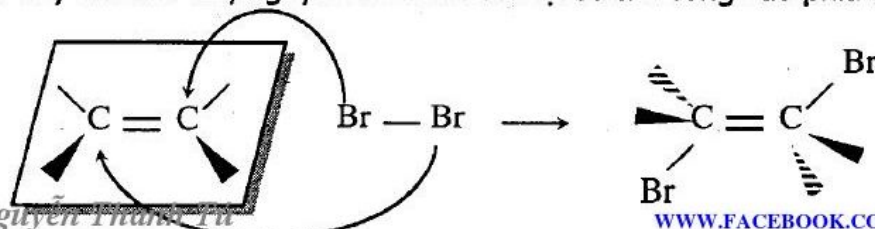
5.2. Phản ứng cộng electrophin (A_E)

a) Anken

• Theo quan niệm hiện nay, hầu hết mọi phản ứng cộng A_E của anken là những phản ứng *hiệu quả* hay *cộng từng bậc*. Ở giai đoạn đầu (chậm), tác nhân electrophin (mang điện dương) tấn công vào nguyên tử cacbon mang điện âm (δ^-) của nối đôi đã bị phân cực hóa để tạo ra cacbocation trung gian. Tiếp theo, giai đoạn sau (nhanh), cacbocation sẽ tác dụng với phần mang điện âm của phân tử tác nhân hoặc dung môi để tạo ra các sản phẩm cộng. Ví dụ:



• Xét phương diện hóa lập thể, người ta thấy rằng, phản ứng cộng A_E xảy ra theo kiểu *cộng trans* (*cộng anti*), như trong ví dụ trên, một nguyên tử brom tấn công vào phía này của nối đôi, nguyên tử brom còn lại sẽ tấn công vào phía đối lập:

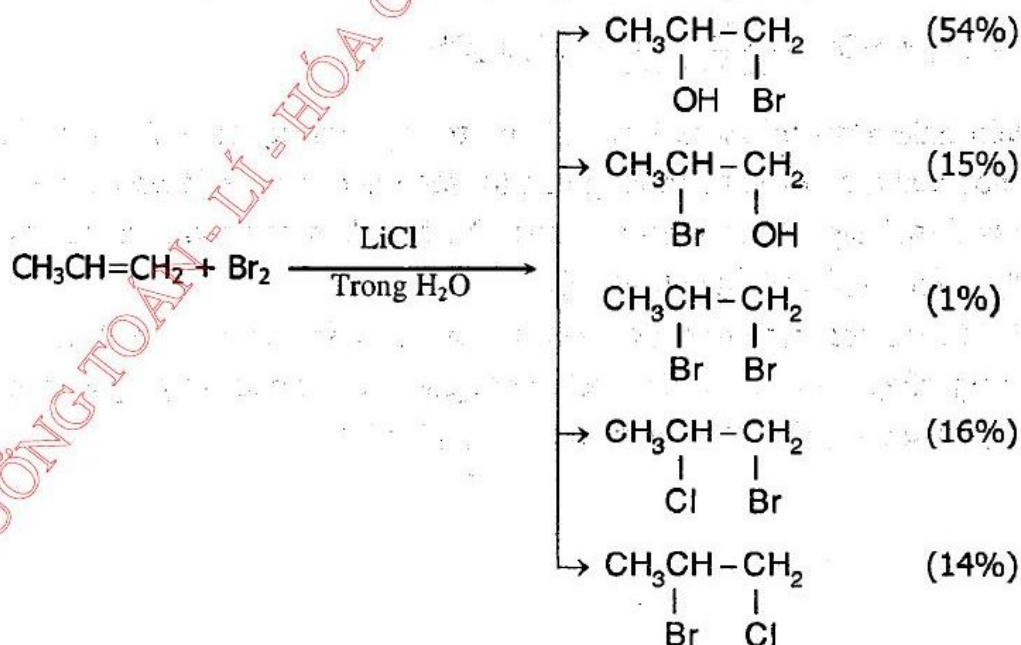
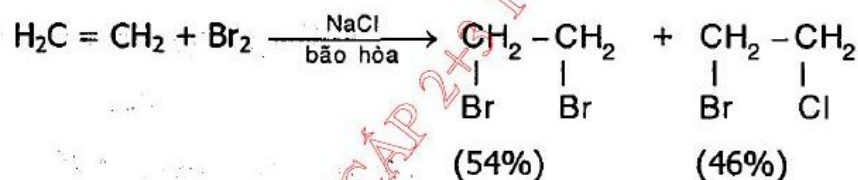
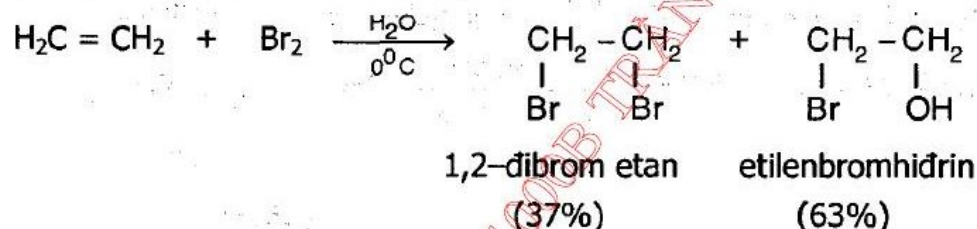


Để giải thích kiểu cộng *trans*, người ta cho rằng cacbocation trung gian sinh ra trong quá trình phản ứng có thể tồn tại dưới dạng một cation vòng ba cạnh gọi là *cation bromoni*, do đó một phía của liên kết cacbon-cacbon bị án ngữ, chỉ còn lại một phía trống để cho anion $\text{Br}^\ominus$ tấn công:



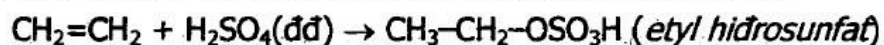
Cation bromoni

• Trong các phản ứng cộng trên, nếu ở giai đoạn sau có mặt các chất nucleophin như H_2O , CH_3OH , $\text{I}^\ominus$, $\text{Cl}^\ominus$, ... thì sẽ sinh ra sản phẩm cộng các chất nucleophin vào các cacbocation. Ví dụ:

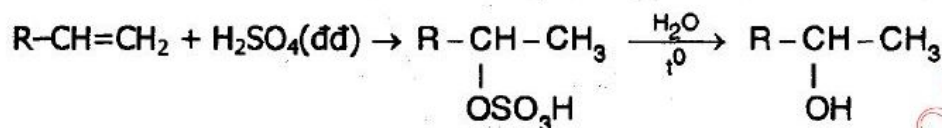


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

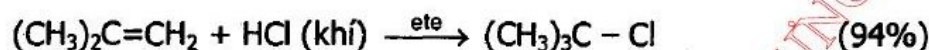
• Khi sục khí etilen vào H_2SO_4 đậm đặc ($> 95\%$), dung dịch bị nóng lên và không thấy bọt khí thoát ra. Axit sunfuric đã cộng vào etilen:



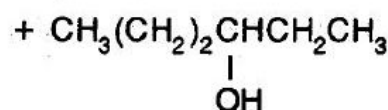
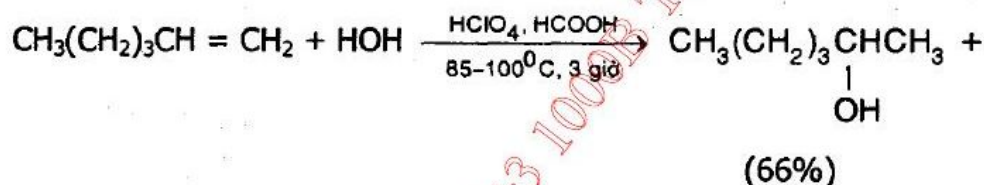
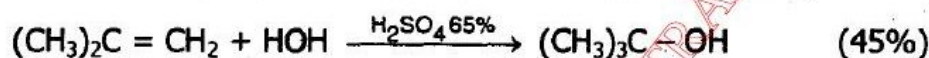
Các anken lỏng không tan trong các dung dịch axit nhưng tan được trong H_2SO_4 đậm đặc ($> 95\%$) cũng là do phản ứng tương tự. Các ankyl hiđrosulfat tạo thành dễ bị thủy phân khi đun nóng với nước, tạo thành ancol.



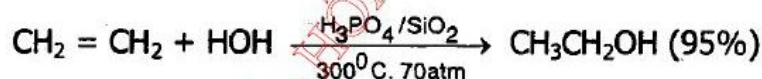
Các hiđrohalogenua (HX) cộng vào anken tạo thành ankyl halogenua với hiệu suất tương đối cao:



• *Phản ứng cộng nước (hiđrat hóa)* của anken chỉ xảy ra khi có axit mạnh xúc tác, đôi khi cần nhiệt độ cao và áp suất cao. Ví dụ:

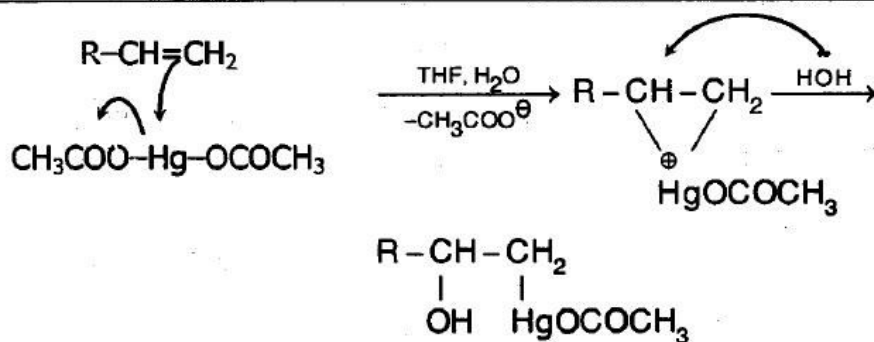


(sản phẩm chuyển vị chiếm 34%)



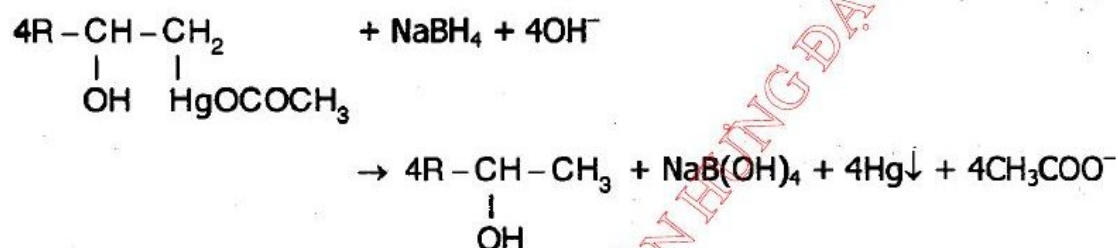
Để chuyển anken thành ancol, trong phòng thí nghiệm người ta ít dùng phản ứng hiđrat hóa xúc tác axit vì nó thường dẫn tới sản phẩm gồm hỗn hợp các ancol đồng phân khó tách biệt (đồng phân do nhóm OH ở cacbon bậc cao hơn, bậc thấp hơn và đồng phân do phản ứng chuyển vị).

Muốn thu được ancol mà nhóm OH dính vào cacbon bậc cao hơn, người ta thực hiện phản ứng cộng nhờ tính chất electrophin của Hg^{2+} trong thủy ngân axetat $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ trong dung dịch tetra hiđrofuran,  (THF):



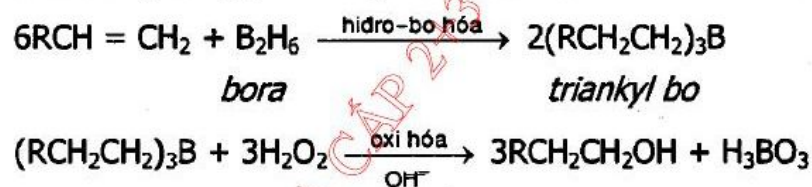
(phản ứng hidroxyl thủy ngân hóa)

Sau đó khử hợp chất thủy ngân bằng natri bohđrua, NaBH_4 :



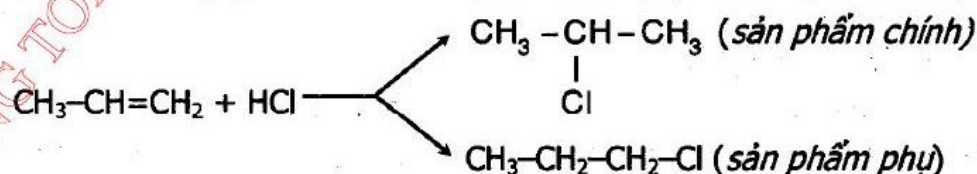
Về hình thức đây cũng là phản ứng cộng H_2O vào anken nhưng ưu điểm là ở chỗ sản phẩm ancol bậc II có thể đạt tới 99,5% (ancol bậc I chỉ chiếm 0,5%) và không có sản phẩm chuyển vị.

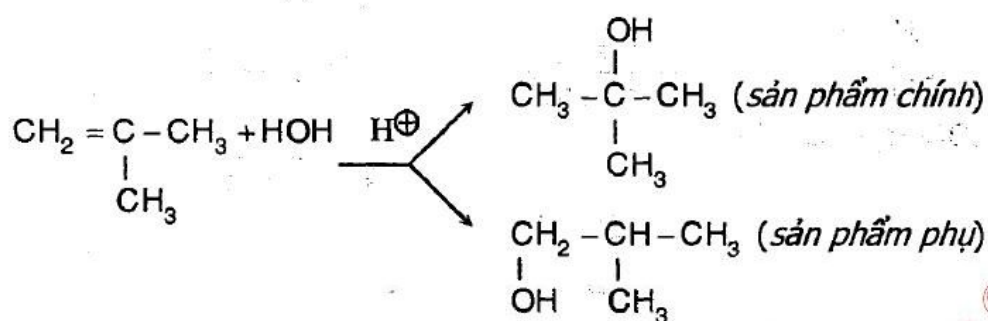
Ngược lại, muốn thu được ancol mà nhóm OH dính vào cacbon bậc thấp hơn, người ta thường dùng phản ứng hidro-bô hóa:



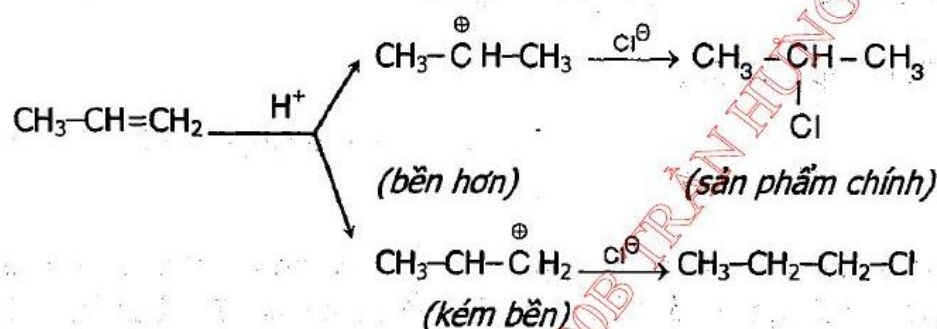
Ưu điểm của phương pháp này là hiệu suất cao và phản ứng có tính chọn lọc cao, không có sản phẩm chuyển vị.

• Quy tắc Maccopnhicop: Trong phản ứng cộng axit hoặc nước (kí hiệu chung là HA) vào liên kết $\text{C}=\text{C}$ của anken, nguyên tử H (hay phần mang điện dương) chủ yếu cộng vào nguyên tử cacbon bậc thấp (có nhiều H hơn), còn A (phần mang điện âm) cộng vào nguyên tử cacbon bậc cao hơn (có ít H hơn).

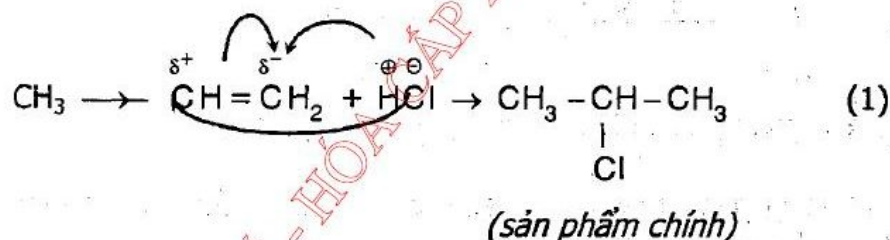




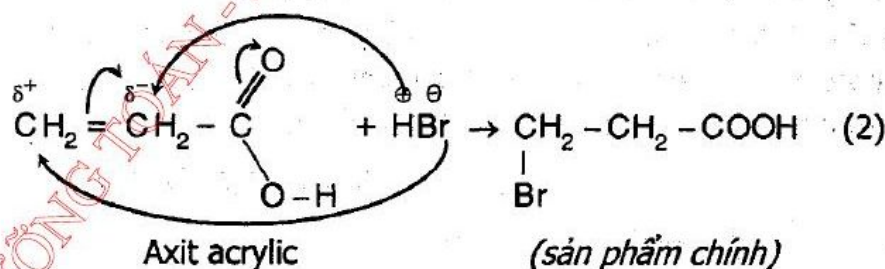
Giải thích quy tắc: Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng A_E do đó giai đoạn chậm ưu tiên tạo ra cacbocation bền vững hơn (điện tích dương của cacbocation được giải tỏa khắp phân tử). Độ bền của cacbocation tăng theo thứ tự bậc I < bậc II < bậc III. Ví dụ:



Cũng có thể giải thích quy tắc Maccopnhicop theo hiệu ứng electron: Do gốc ankyl đẩy electron (hiệu ứng +I) làm cho liên kết π bị phân cực theo chiều mũi tên cong, nên ion dương dễ gắn vào carbon mang điện âm và ngược lại:

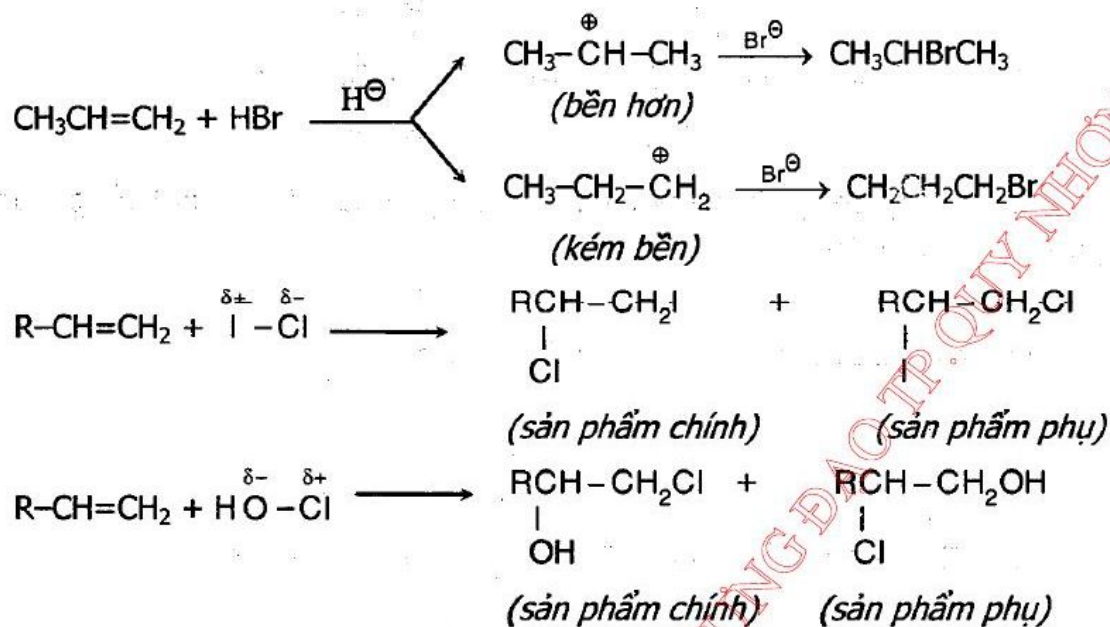


Theo quy luật này ta có:

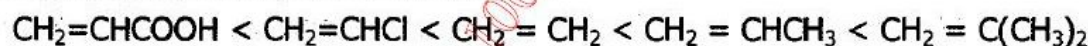


Như vậy phản ứng (2) chạy ngược quy tắc Maccopnhicop. Thực ra cả (1) và (2) đều xảy ra qua bước tạo cacbocation trung gian bền vững tương ứng với sản phẩm chính. Để không mất tính tổng quát, có thể hiểu quy tắc Maccopnhicop như sau:

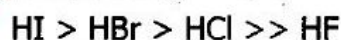
Phản ứng cộng một tác nhân không đối xứng (như HCl , HBr , H_2SO_4 , H_2O , ICl ,...) vào một anken không đối xứng (như $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$,...) sẽ ưu tiên xảy ra theo hướng tạo cacbocation trung gian bền vững hơn.



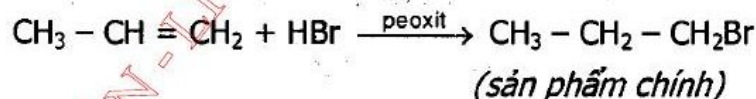
• **Khả năng phản ứng của anken:** Khi thay thế nguyên tử H trong etilen bằng nhóm đẩy electron (CH_3 , C_2H_5 , ...), mật độ electron ở nối đôi sẽ tăng lên và cacbocation sinh ra cũng bền hơn do đó phản ứng cộng xảy ra dễ dàng hơn. Ngược lại, nhóm thế hút electron sẽ làm giảm mật độ electron và cacbocation sinh ra cũng kém bền, do đó phản ứng cộng xảy ra khó khăn hơn. Thứ tự khả năng phản ứng cộng A_E của một số chất như sau:



• **Khả năng phản ứng của hidro halogenua:** Phản ứng cộng HX vào anken sẽ dễ dàng nếu HX có tính axit mạnh và $\text{X}^\ominus$ có tính nucleophin cao. Vì vậy khả năng phản ứng cộng A_E của HX giảm theo trình tự

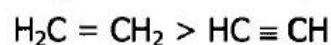
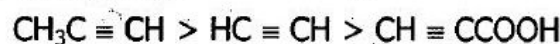


• Trong trường hợp cộng HBr có mặt O_2 , H_2O_2 , peoxit, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc A_R theo hướng tạo thành gốc trung gian tương đối bền hơn, cho sản phẩm ngược quy tắc Maccopnhicop (quy tắc Kharat).



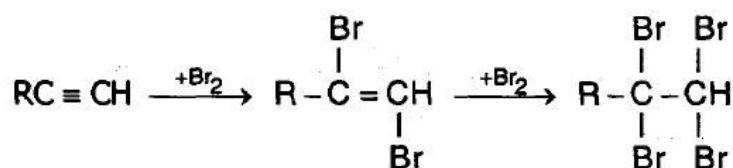
b) Ankin

Phản ứng cộng halogen (X_2) và HA vào ankin cũng tương tự phản ứng của anken về cơ chế phản ứng, hướng của phản ứng và ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng. So với anken, thì ankin có khả năng phản ứng thấp hơn cùng anken tương ứng:

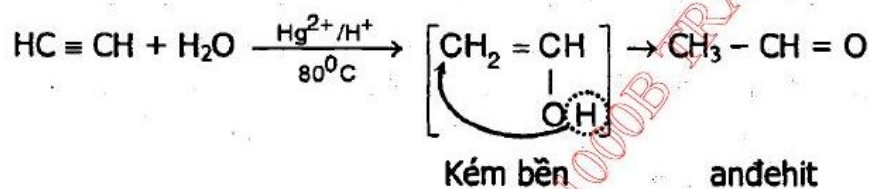
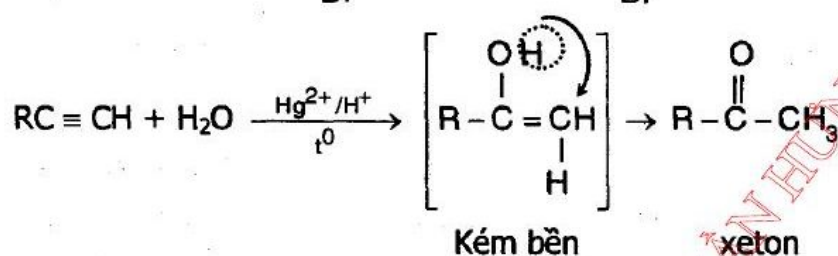
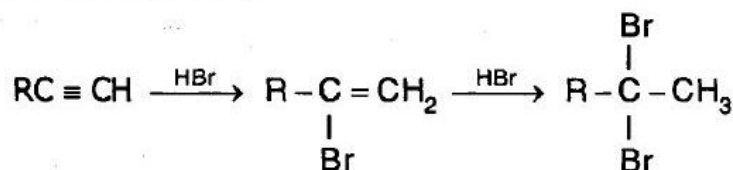


• Phản ứng clo hóa hay brom hóa ankin cho sản phẩm cộng trans điclo hay đibrom anken với xúc tác là FeCl_3 , SbCl_5 ở nhiệt độ thấp:

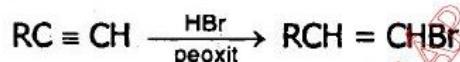
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



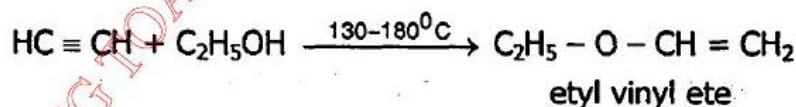
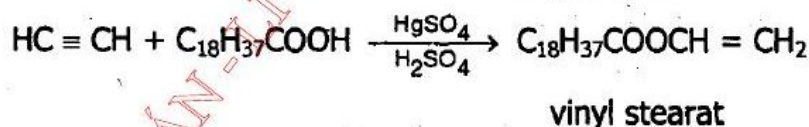
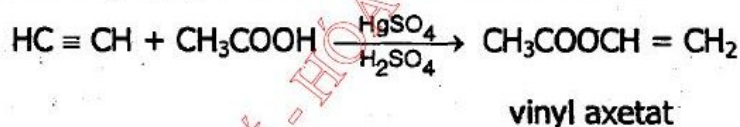
• Phản ứng cộng hidro halogenua và cộng nước (hidrat hóa) cũng tuân theo quy tắc Maccopnhicop:



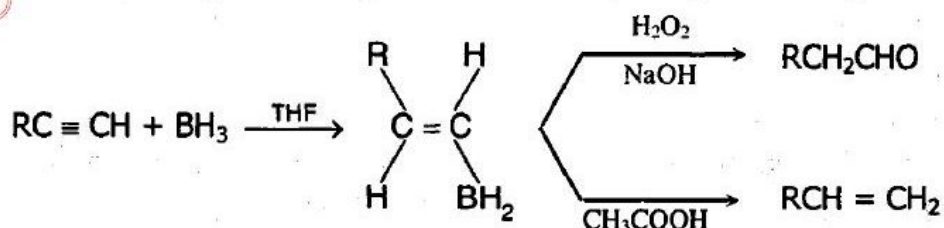
Chú ý: Phản ứng cộng HBr vào ankin khi có mặt peoxit cũng tuân theo quy tắc Kharat:



• Phản ứng cộng của axetilen với axit và ancol:

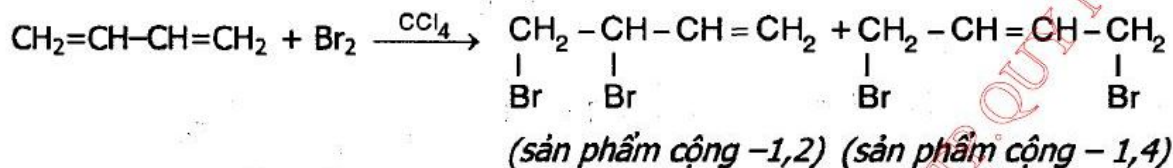


• Phản ứng cộng bohđrua BH_3 và oxi hóa xảy ra theo hai bước và cho hai sản phẩm khác nhau, trong môi trường kiềm cho andehit, trong môi trường axit cho anken:

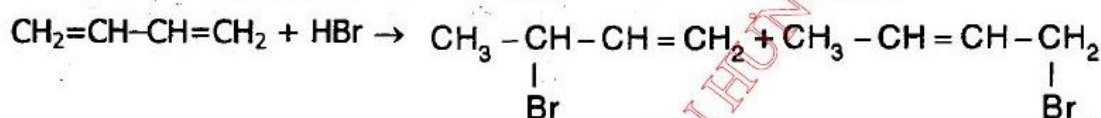


c) Ankadien

• Các halogen (X_2) hidrohalogenua (HX) và một số tác nhân khác cộng vào dien theo cơ chế cộng electrophin (A_E) tạo ra hỗn hợp các sản phẩm cộng -1,2 và cộng -1,4. Tỷ lệ giữa các sản phẩm đó phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng cao, sản phẩm -1,4 càng chiếm ưu thế. Ví dụ:

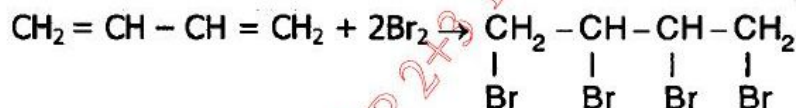


Ở -80°C :	80%	20%
Ở -15°C :	54%	46%
Ở $+40^\circ\text{C}$:	20%	80%
Ở $+60^\circ\text{C}$:	10%	90%

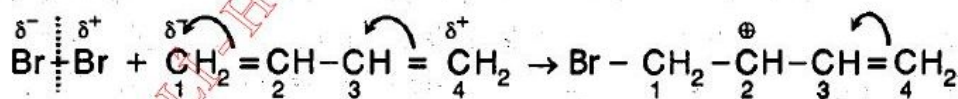


Ở -80°C :	80%	20%
Ở 0°C :	70%	30%
Ở $+40^\circ\text{C}$:	20%	80%

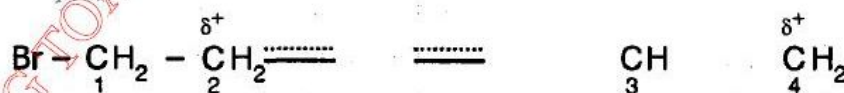
• Các ankadien có thể cộng tối đa theo tỉ lệ số mol 1 : 2 để tạo thành sản phẩm no hoàn toàn. Ví dụ:



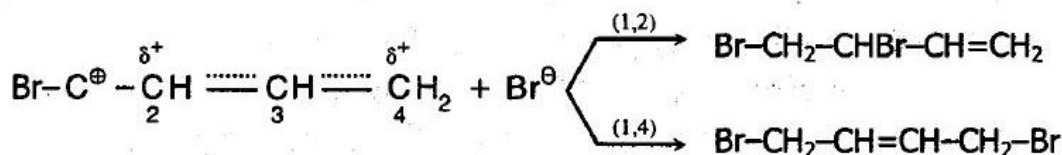
• Theo quan niệm hiện nay, trong phản ứng cộng electrophin vào ankadien, tác nhân electrophin ($\text{H}^\oplus$, $\text{Br}^\oplus$, ...) tấn công vào đầu mang điện âm của mạch liên hợp đã bị phân cực hóa và tạo ra một cacbocation liên hợp:



Ở cacbocation này, điện tích dương không tập trung ở một nguyên tử C_2 mà được giải tỏa ra cả mạch cho tới nguyên tử C_4 theo sơ đồ:

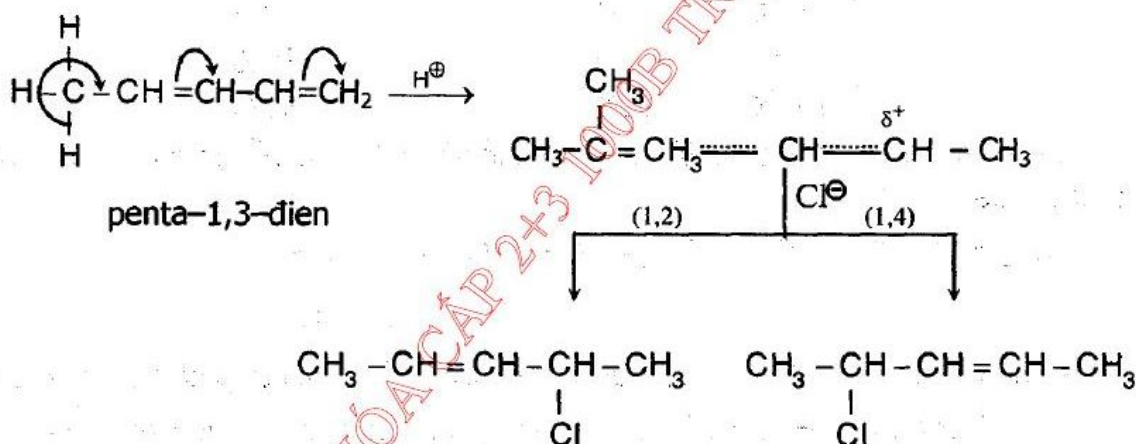
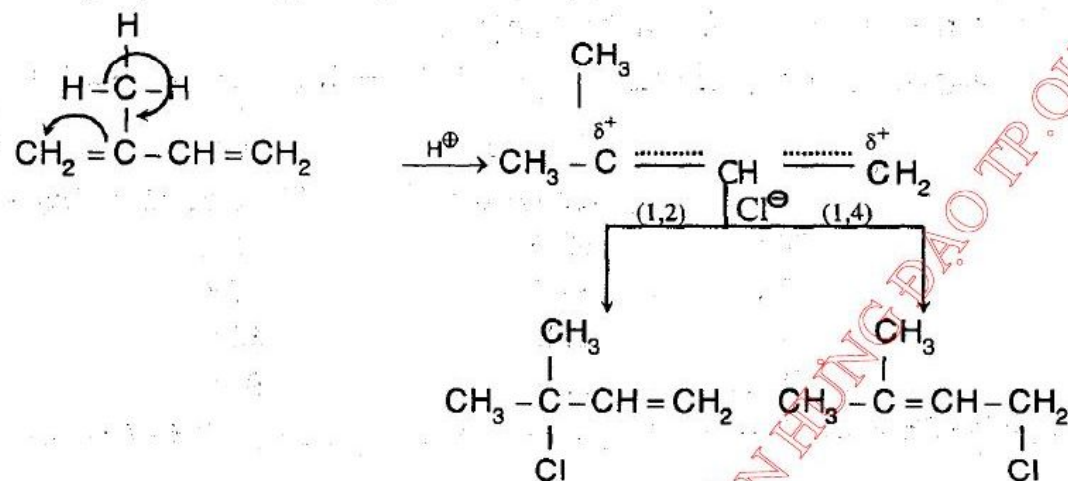


Vì vậy, ở giai đoạn thứ hai, anion $\text{Br}^\ominus$ có thể tấn công vào nguyên tử C_2 hoặc C_4 , tạo ra các sản phẩm cộng -1,2 và cộng -1,4:

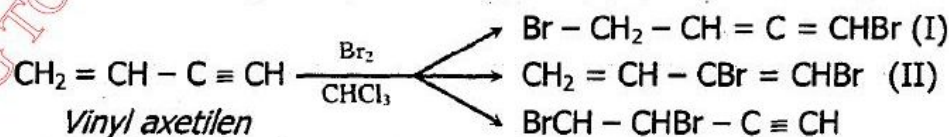


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• Phản ứng cộng một tác nhân không đối xứng (HCl , HBr , ...) vào ankadien không đối xứng xảy ra theo hướng phù hợp với quy tắc Maccopnhicop, nghĩa là phần mang điện dương (H^+) sẽ tấn công vào carbon nào có mật độ electron cao hơn trong mạch liên hợp của phân tử. Ví dụ:



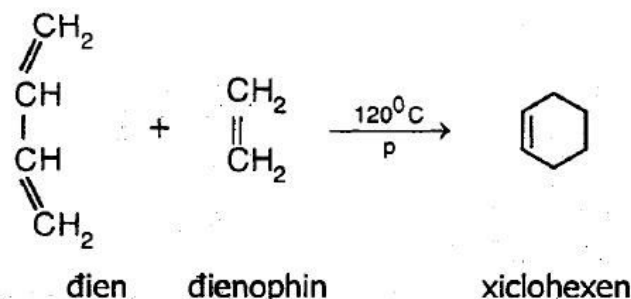
• Trong khi các ankadien liên hợp có thể tạo ra hai sản phẩm cộng (-1,2 và -1,4) thì các *ankenin* như vinylaxetilen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ có thể tạo ra ba loại sản phẩm cộng khác nhau (cộng -1,2, cộng -1,4 và cộng -3,4). Ví dụ Br_2 tác dụng với vinyl axetilen cho ba sản phẩm (I), (II), (III) trong đó sản phẩm cộng -1,4 (I) có cấu tạo *anlen* tương đối ít bền hơn lại chiếm ưu thế:



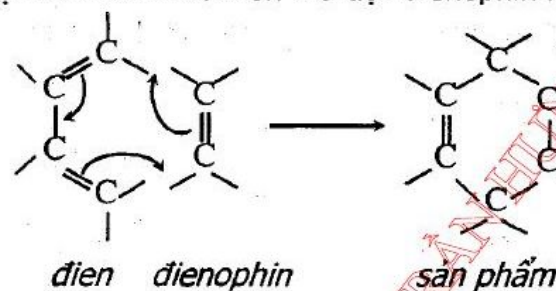
Các đồng đẳng của vinyl axetilen kiểu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ bị clo hóa và brom hóa chủ yếu vào nối đôi.

5.3. Phản ứng cộng – đóng vòng [4 + 2] (phản ứng Diels–Alder)

• Đây là phản ứng cộng -1,4 của một liên kết đôi (thường là $\text{C}=\text{C}$) vào một dien liên hợp để tạo ra hợp chất vòng 6 cạnh. Ví dụ, phản ứng cộng etilen vào buta-1,3-dien:



• Trong phản ứng Diels–Alder (Đức – Noben 1950), dien liên hợp được gọi đơn giản là *dien*, còn anken phản ứng với nó được gọi là *dienophin*. Sự cộng dien với dienophin xảy ra một cách đồng thời (phản ứng một giai đoạn) với sự tham gia của 4 electron π thuộc dien và 2 electron π thuộc dienophin như là một vòng electron:

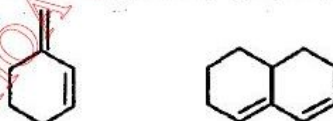


• Vì phản ứng xảy ra đồng thời nên dien phải có cấu dạng *S-cis* (S viết tắt của single bond). Những dien không chuyển thành dạng *S-cis* được thì không tham gia phản ứng Diels–Alder:

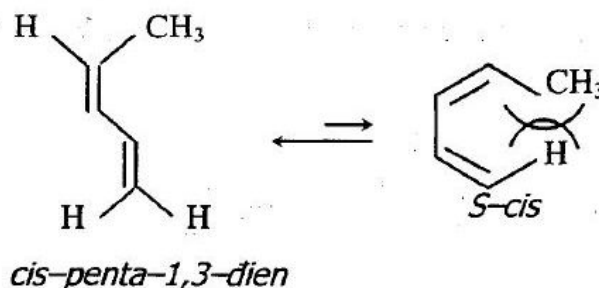
– Một số *S-cis*-dien tham gia phản ứng (hoạt động)



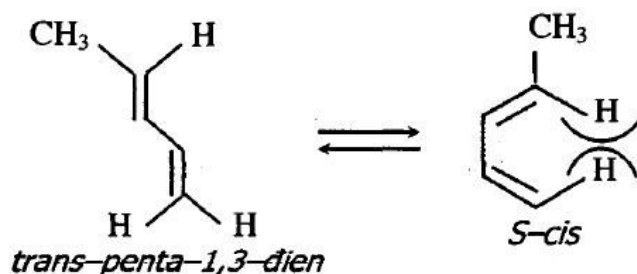
– Một số *S-trans*-dien không tham gia phản ứng (không hoạt động):



• Những dien khó chuyển về cấu dạng *S-cis* thì phản ứng xảy ra rất khó khăn. Ví dụ: *cis*-penta-1,3-dien phản ứng với tetraxian etilen $(\text{NC})_2\text{C} = \text{C}(\text{CN})_2$ chậm hơn đồng phân *trans* khoảng 12.600 lần do lực đẩy Van der Waals đã làm nó khó chuyển về dạng *S-cis*.



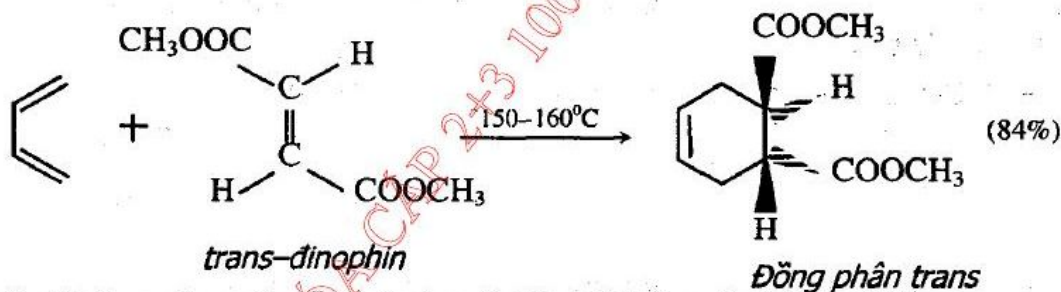
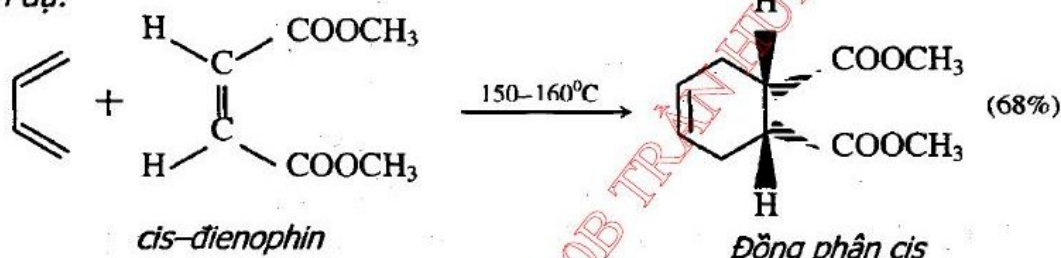
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



• Phản ứng Diels-Alder trở nên thuận lợi hơn nếu đưa vào phân tử dien nhóm thế đẩy electron ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, ...) mà không cản trở sự chuyển dạng *S-trans* sang dạng *S-cis*, hoặc đưa vào phân tử dienophin nhóm thế hút electron ($-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, ...).

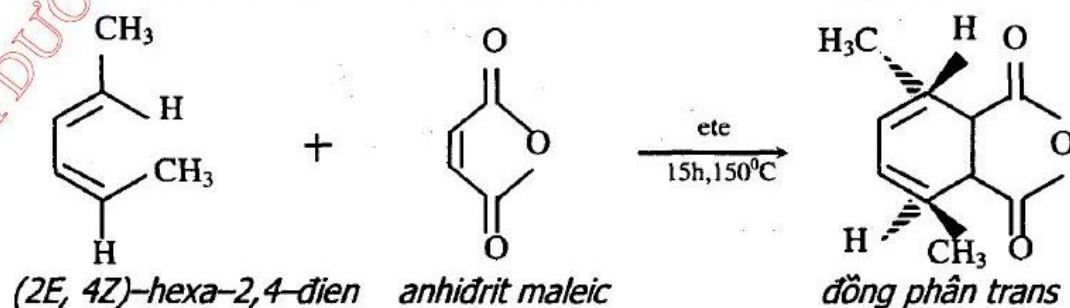
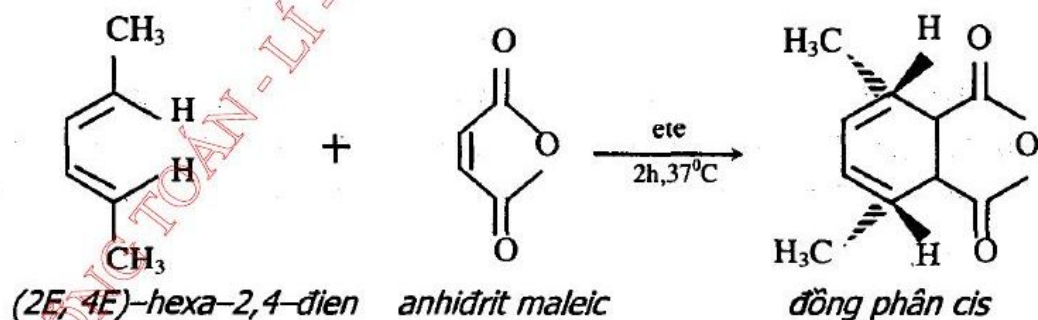
• Phản ứng Diels-Alder có tính đặc thù lập thể: phản ứng xảy ra theo kiểu *cộng syn*, vì thể cấu hình của dienophin được bảo toàn khi tạo thành sản phẩm.

Ví dụ:



• Đối với dien cũng có sự bảo toàn cấu hình ở 2 nguyên tử C_1 và C_4

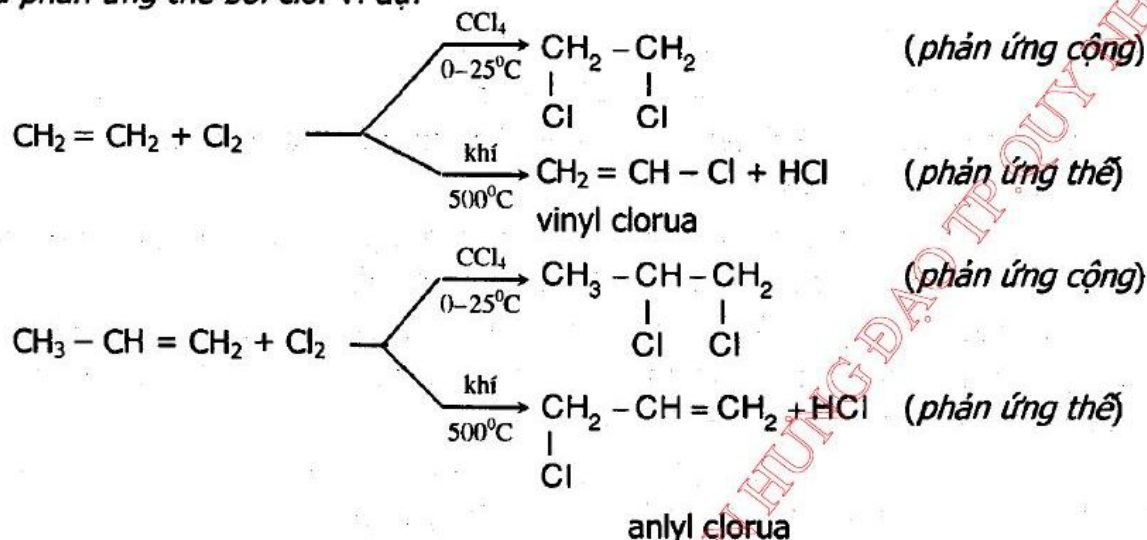
Ví dụ:



5.4. Phản ứng thế

a) Anken

Ở nhiệt độ cao (500 – 600°C), một số anken đầu dãy đồng đẳng có thể tham gia *phản ứng thế* bởi clo. Ví dụ:



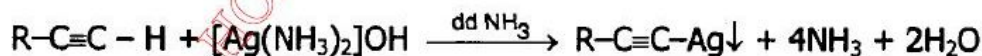
b) Ankin

• Do sự phân cực của $\text{C}_{\text{sp}} \leftarrow \text{H}$ nên các ankin có nối ba đầu mạch (ank-1-in) chứa nguyên tử H linh động hơn so với H của ankan, anken.

Tính axit của axetilen yếu, không thể hiện ở trong dung dịch nước nhưng có thể thay thế nguyên tử H linh động bởi kim loại hóa trị I như Na, Ag, ...

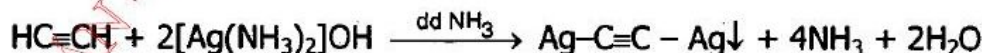


natri ankinua



bạc ankinua

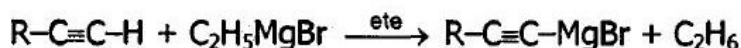
(màu vàng nhạt)



bạc axetilenua

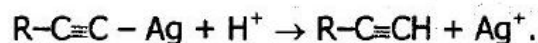
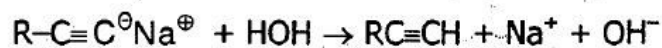
Phản ứng này dùng để nhận biết các ank-1-in.

• Lực axit của ank-1-in lớn hơn anken và ankan nên ankin đẩy được anken và ankan khỏi hợp chất cơ kim của chúng. Ví dụ:



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• Lực axit của ankin yếu hơn nước, nên các ankina kim loại kiềm và kiềm thổ bị thủy phân hoàn toàn trong nước. Các ankina kim loại nặng (Ag, Cu) không tan trong nước thì không bị thủy phân bởi nước là do liên kết cacbon – kim loại chuyển tiếp không phải liên kết ion mà là liên kết cộng hóa trị bền vững. Ví dụ:



Phản ứng này dùng để tái tạo các ank-1-in khi tách nó ra khỏi hỗn hợp.

5.5. Phản ứng trùng hợp

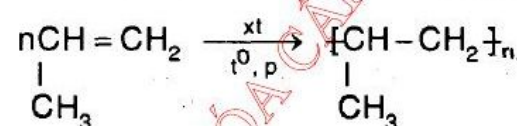
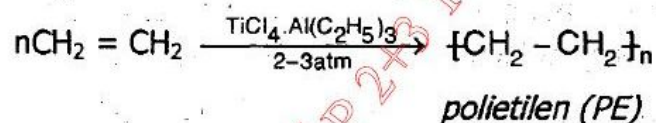
• Trùng hợp là quá trình cộng hợp liên tiếp nhiều phân tử nhỏ giống nhau hay tương tự nhau thành phân tử có phân tử khối lớn (cao phân tử).

• Chất đầu tham gia trùng hợp được gọi là *monome*, trong phân tử monome thường phải có liên kết bội. Sản phẩm cao phân tử thu được gọi là *polime* chứa *n* mắt xích cơ bản tạo ra từ *n* phân tử monome.

Nếu $n = 2 \rightarrow 10$ thì polime được gọi là *oligome* bao gồm *đime* ($n = 2$), *trime* ($n = 3$), *tetrame* ($n = 4$), ... (*n* là hệ số trùng hợp hay độ trùng hợp).

a) Anken

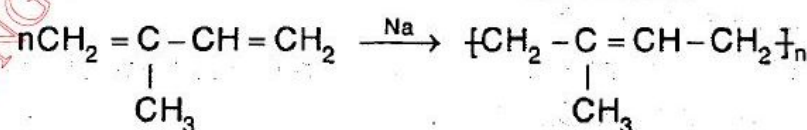
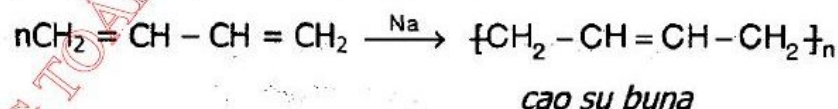
Các anken và dẫn xuất có công thức chung $CH_2 = CH - R$ tương đối dễ trùng hợp ở điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định có mặt xúc tác, tạo ra các polime tương ứng. Ví dụ:



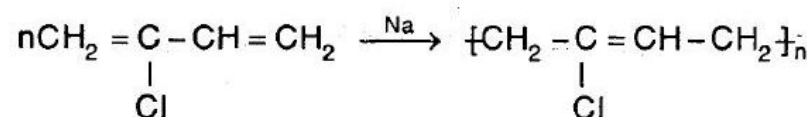
polipropilen (PP)

b) Ankađien

• Trùng hợp kiểu 1,4 để cho polime đàn hồi (cao su)

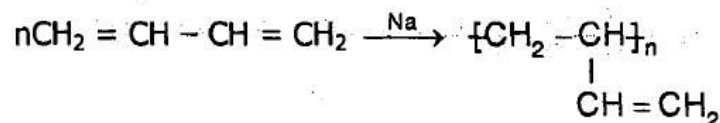


cao su isopren



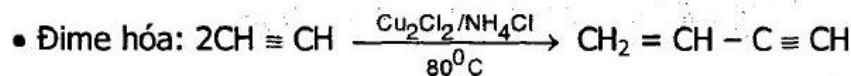
cao su cloropren (neopren)

• Một phần có thể trùng hợp theo kiểu (1,2) để tạo thành polime không đàn hồi. Điều này giải thích tính đàn hồi kém của một số loại cao su tổng hợp:

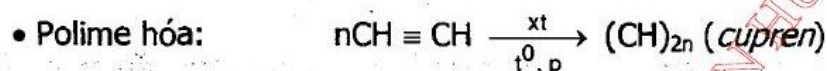
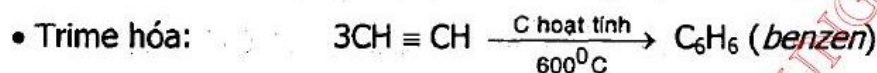


c) Ankin

Axetilen tham gia phản ứng oligome hóa khác nhau tùy theo điều kiện phản ứng. Ví dụ:

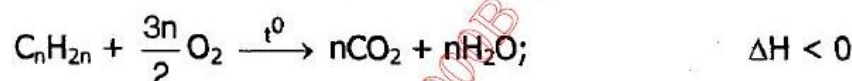


but-1-en-3-in
(vinyl axetilen)



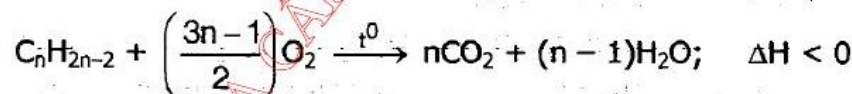
5.6. Phản ứng cháy (oxi hóa hoàn toàn)

a) Anken



- Phản ứng tỏa nhiều nhiệt.
- Số mol CO_2 = số mol H_2O .

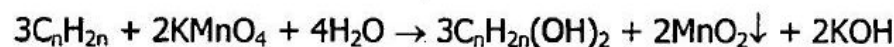
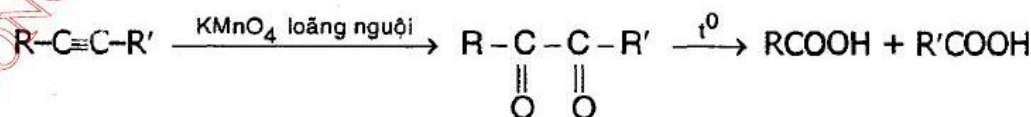
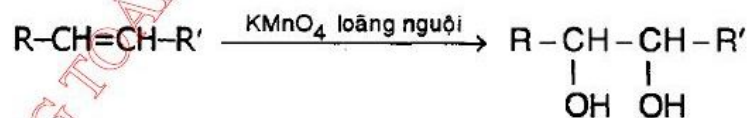
b) Ankadien và ankin



- Phản ứng tỏa nhiều nhiệt
- Sản phẩm cháy cho $n_{\text{CO}_2} > n_{\text{H}_2\text{O}}$

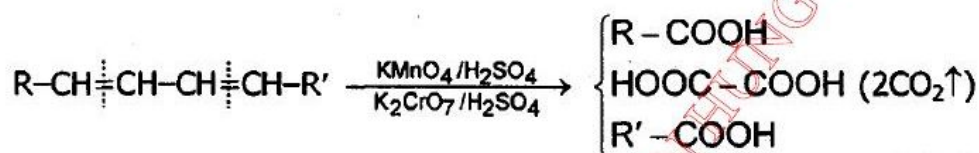
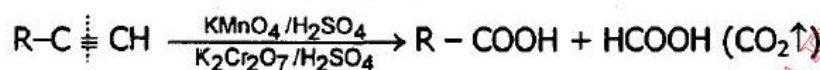
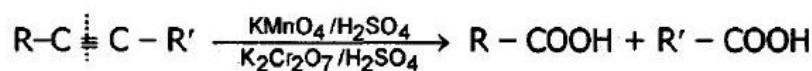
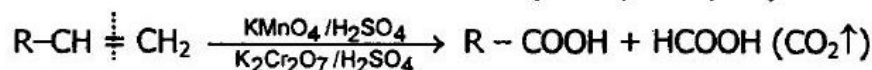
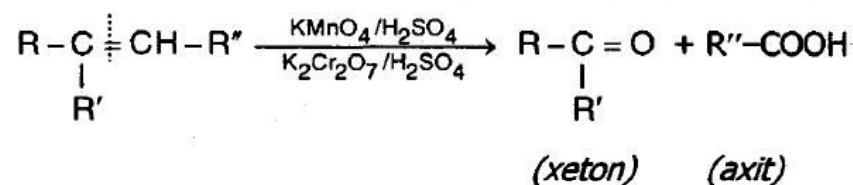
5.7. Phản ứng oxi hóa không hoàn toàn

a) Phản ứng oxi hóa bởi dung dịch KMnO_4 loãng nguội:

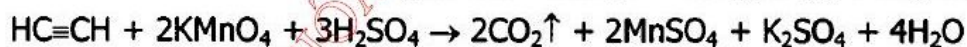
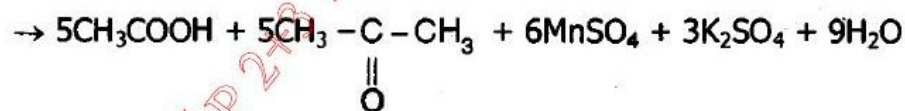
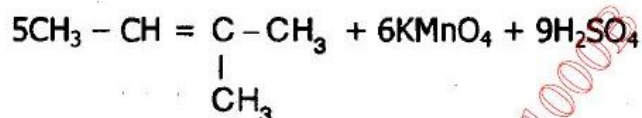


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

b) Phản ứng oxi hóa cắt mạch bởi dung dịch KMnO_4 hay $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong môi trường axit:

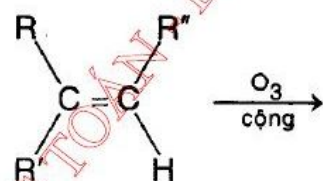


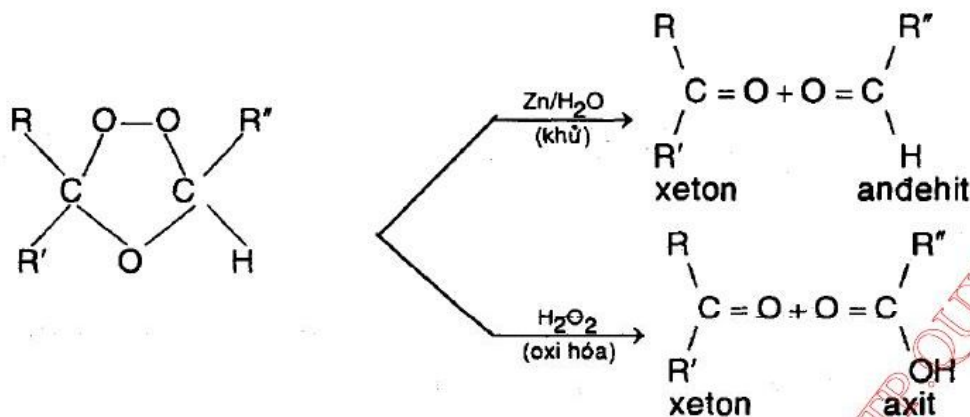
Dựa vào sản phẩm của phản ứng này có thể xác định được cấu trúc của anken, ankin và ankadien. Ví dụ:



c) Phản ứng ozon phân

• Với anken:





Cả hai giai đoạn, cộng ozon (ozon hóa) và phân cắt ozonit, được gọi chung là *ozon phân*. Có hai kiểu ozon phân: *ozon phân khử* và *ozon phân oxi hóa*. Sau khi

ozon phân, nhóm $\text{C}=\text{C}$ của anken chuyển thành 2 nhóm $\text{C}=\text{O}$. Tùy thuộc vào

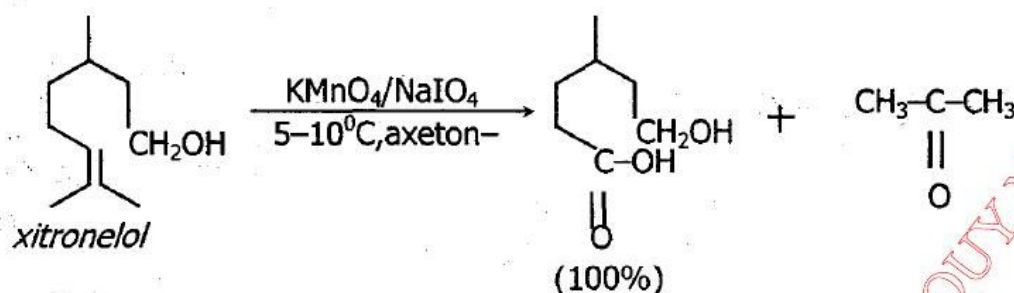
cấu tạo của anken và vào cách phân cắt khử hay oxi hóa mà thu được andehit, xeton hay axit cacboxylic. Dựa vào cấu tạo các sản phẩm đó, ta xác định được cấu tạo của các anken. Ví dụ:

Cấu tạo anken	Sản phẩm ozon phân	
	khử	oxi hóa
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \text{(andehit fomic)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{HO} \\ \text{(axit fomic)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \text{(andehit)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{HO} \\ \text{(axit cacboxylic)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \text{(xeton)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \text{(xeton)} \end{array}$

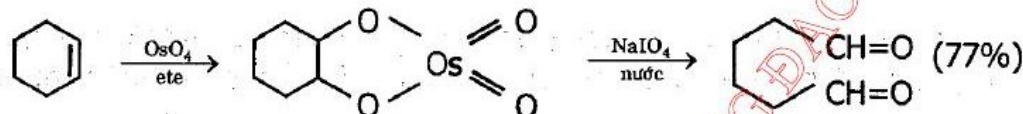
• Phương pháp ozon phân có nhược điểm là đòi hỏi phải có thiết bị chuyên dụng để điều chế ozon và tránh xảy ra phản ứng nổ. Bắt đầu từ năm 1955 – 1956, R.Lamer và Johnson đã đưa ra phương pháp dùng KMnO_4 chuyển anken thành glicol (mục a) rồi phân cắt glicol bằng NaIO_4 .

Vì NaIO_4 oxi hóa được ion manganat và cả MnO_2 thành ion pemanganat, nên chỉ cần sử dụng một lượng rất nhỏ KMnO_4 đồng thời với lượng dư NaIO_4 mà không phải tiến hành hai phản ứng riêng biệt.

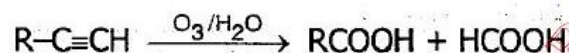
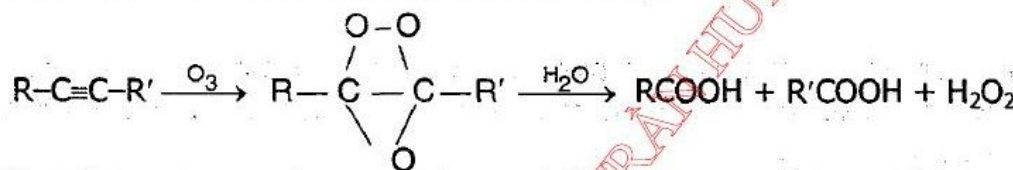
Ví dụ:



Khi dùng OsO_4 và NaIO_4 thì phải tiến hành hai phản ứng kế tiếp nhau nhưng sản phẩm thu được không bị oxi hóa thành axit. Ví dụ:



• Với ankin: Khi ozon phân luôn tạo ra axit cacboxylic.



d) Oxi hóa nhẹ bằng oxi không khí trên hệ xúc tác $\text{PdCl}_2 - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$

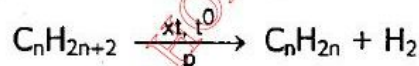
Phản ứng này được dùng trong công nghiệp sản xuất CH_3CHO từ etilen:



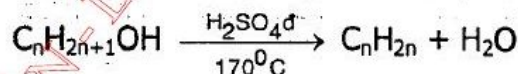
6. Điều chế

6.1. Anken

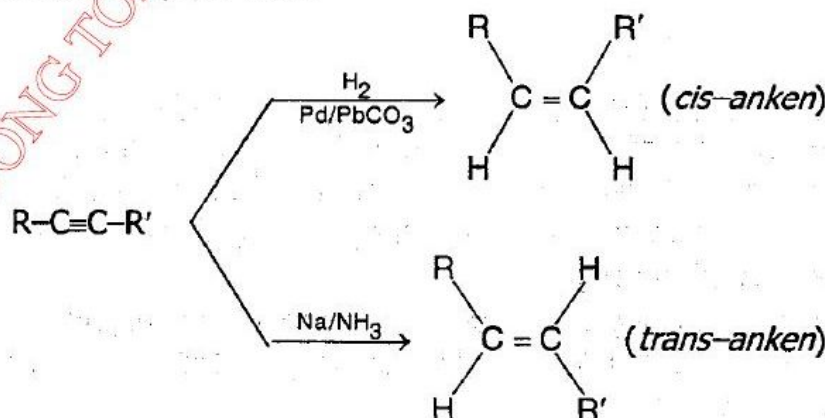
• Dehidro hóa ankan tương ứng:



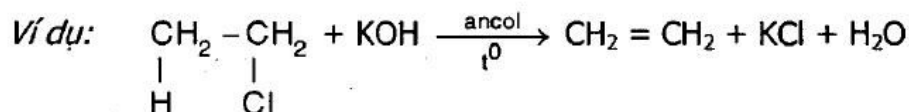
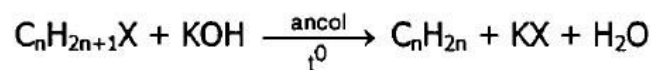
• Dehidrat hóa ankanol tương ứng:



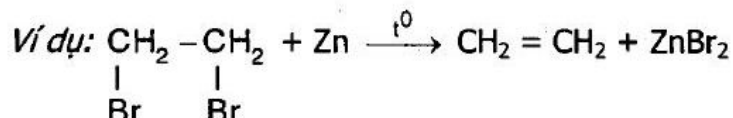
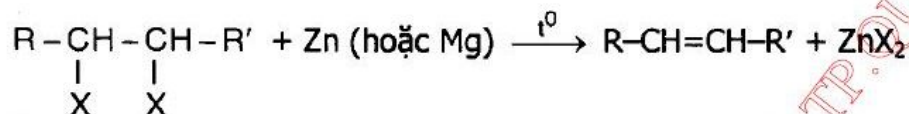
• Khử hóa một phần ankin



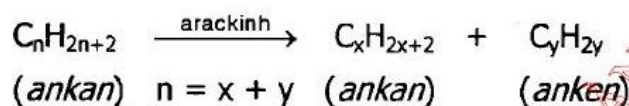
- Dehidro halogenua hóa dẫn xuất monohalogen ankan



- Dehalogen hóa dẫn xuất 1,2-đihalogen



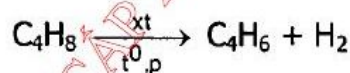
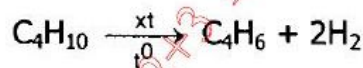
- Crackinh ankan:



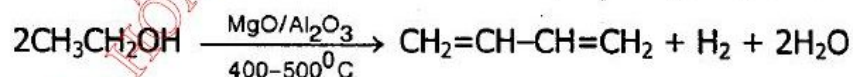
6.2. Ankađien

a) Điều chế buta-1,3-đien (đivinyl)

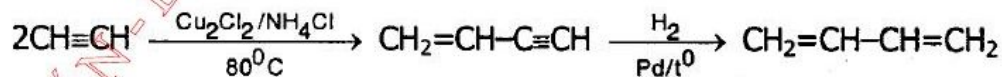
- Dehidro hóa butan hoặc buten ở nhiệt độ cao (600°C) có mặt chất xúc tác (Cr_2O_3/Al_2O_3):



- Dehidro hóa và dehidrat hóa etanol nhờ xúc tác (ZnO hoặc MgO và Al_2O_3):

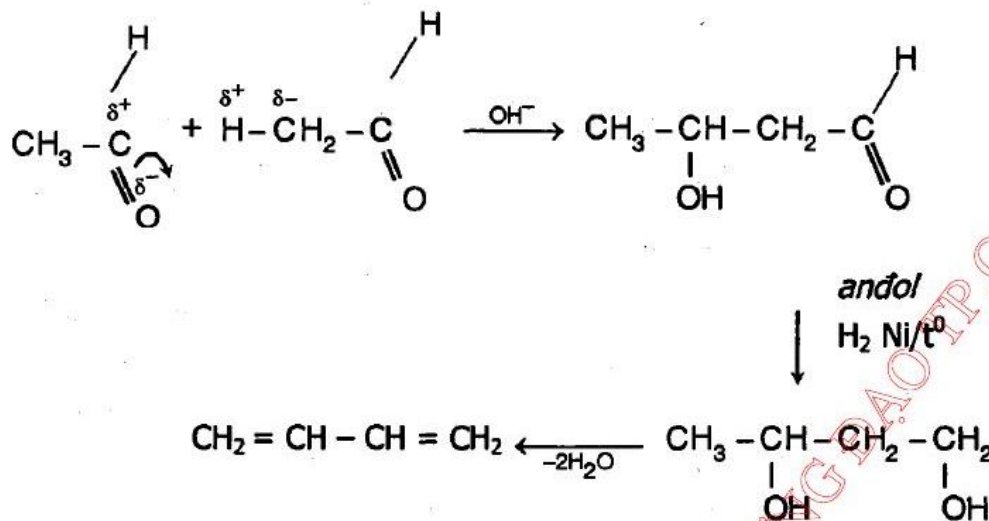


- Đi từ axetilen:

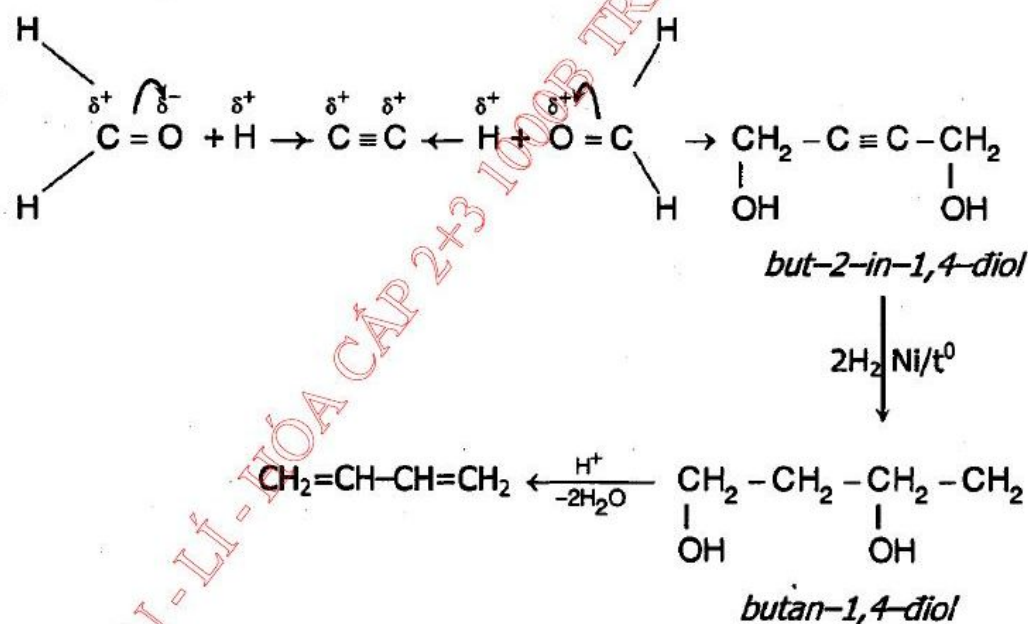


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Đime hóa anđehit $\xrightarrow{-H_2O}$ buta-1,3-đien

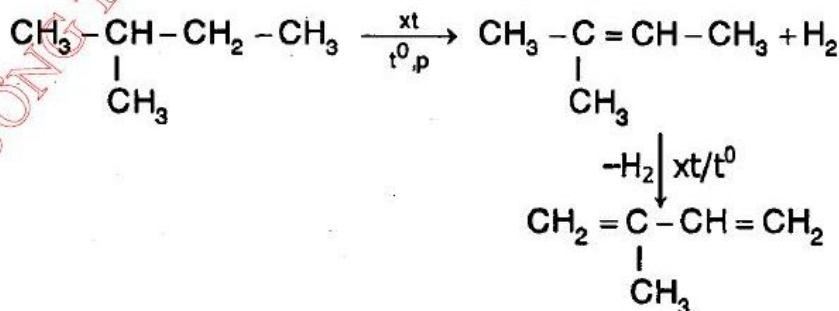


- Axetilen cộng hợp với hai phần tử anđehit fomic $\rightarrow$ but-2-in-1,4-điol $\xrightarrow[\text{Ni/t}^0]{\text{H}_2}$ butan-1,4-điol $\xrightarrow{-H_2O}$ buta-1,3-đien

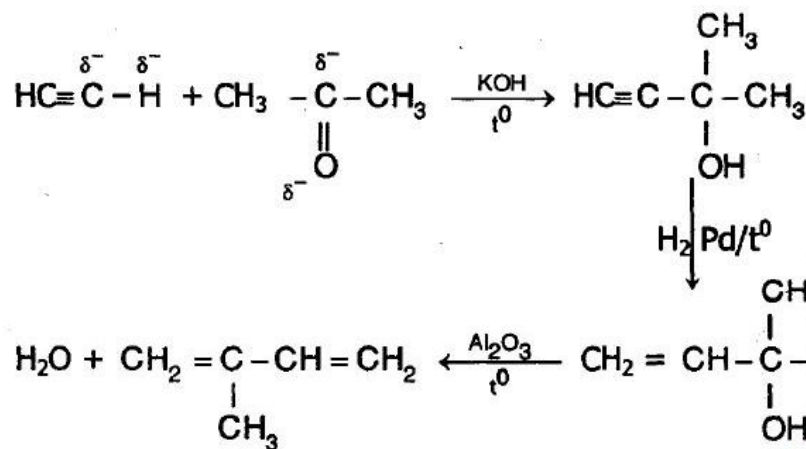


- b) Điều chế 2-metylbut-1,3-đien (isopren)

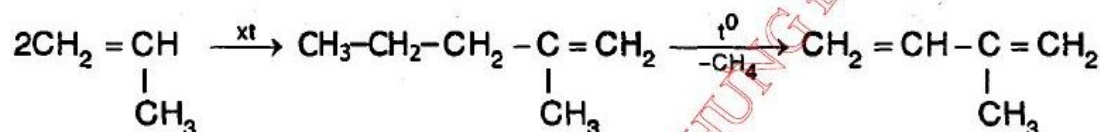
- Dehidro hóa isopentan hoặc isopenten (sản phẩm của crackinh dầu mỏ):



- Cộng hợp axetilen với axeton

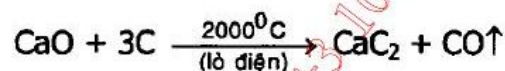
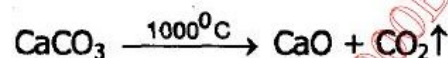
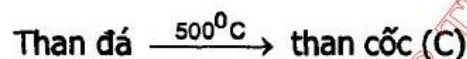


- Đi từ propen:



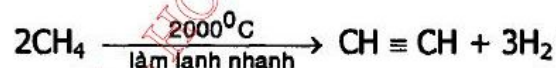
6.3. Ankin

- Từ than đá, đá vôi $\rightarrow \text{CaC}_2$ (đất đèn) $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$

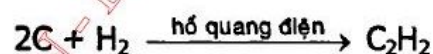


Axetilen điều chế theo cách này thường lẫn nhiều tạp chất như H_2S , NH_3 , PH_3 ,... Sản phẩm phụ của khí lò cốc và nhựa than đá.

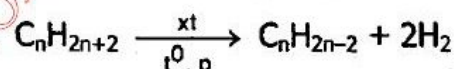
- Từ metan:



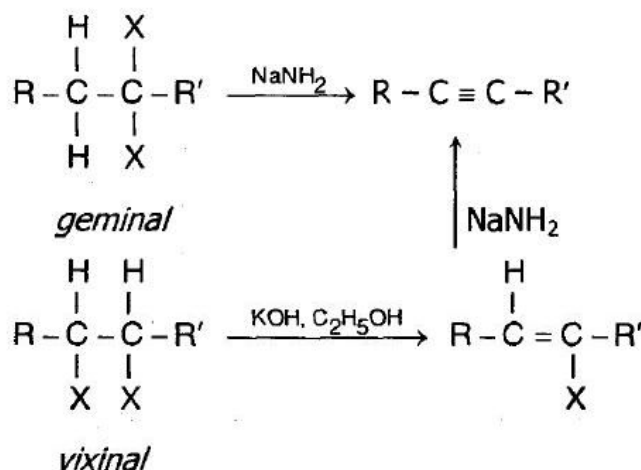
- Từ C và H_2



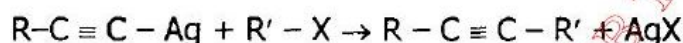
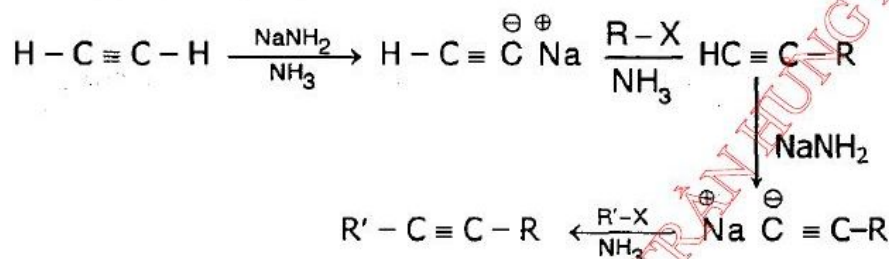
- Dehidro hóa ankan tương ứng:



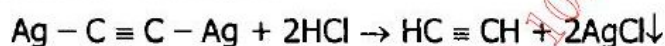
- Dehidro hóa dẫn xuất dihalogen (geminal và vixinal)



- Phương pháp tăng mạnh cacbon:



- Từ muối axetilenua:



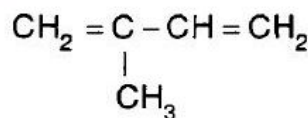
7. Tecpen

7.1. Khái niệm chung về tecpen

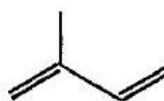
• Tecpen là loại hợp chất hidrocarbon không no có công thức tổng quát là $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ với $n \geq 2$, thường gặp trong giới thực vật. Tecpen có nhiều trong tinh dầu thảo mộc như tinh dầu thông, sả, quế, chanh, cam,...

• Phân tử của các hợp chất này có các mạch nhánh là các nhóm $-\text{CH}_3$ xuất hiện một cách đều đặn trong mạch cacbon. Quan trọng hơn các tecpen là các dẫn xuất chứa oxi của nó (tecpenoit) như ancol, andehit và xeton. Chúng thường có mùi thơm hấp dẫn hơn là các tecpen.

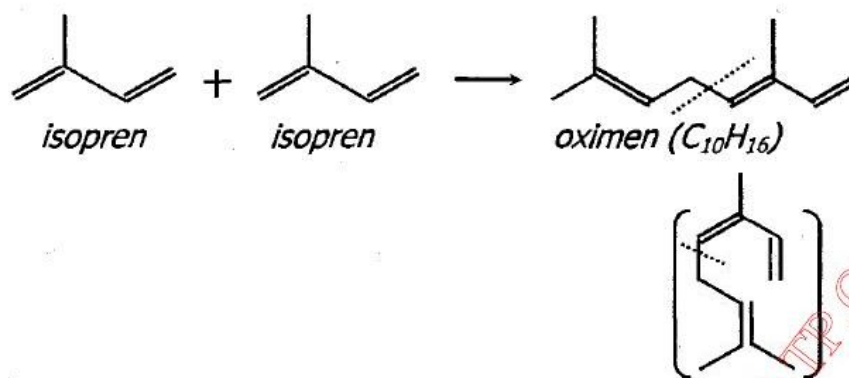
• Người ta coi các hidrocarbon tecpen như là sự ghép các phân tử isopren với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi" – đó là quy tắc isopren của tecpen-Ruzicka (1921).



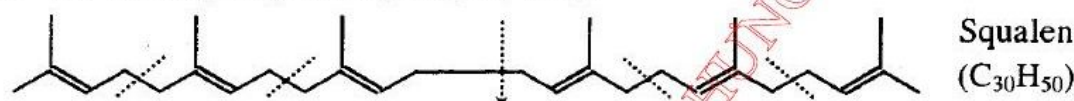
isopren



Ví dụ:

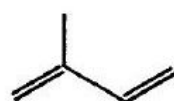


• Người ta cũng tìm ra nhiều hợp chất thiên nhiên mà bộ khung cacbon gồm từ các mắt xích giống isopren nhưng có chỗ kết hợp với nhau không theo kiểu "đầu nối với đuôi" mà vẫn được xếp vào loại tecpen, ví dụ:

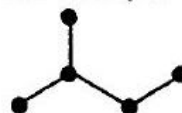


không theo kiểu đầu nối với đuôi

• Một cách tổng quát: Tecpen là những hợp chất chứa C, H và O mà bộ khung cacbon gồm nhiều mắt xích giống với khung cacbon của isopren, tức là có thể biểu diễn bởi công thức $(iso-C_5)_n$ với $n \geq 2$. Một mắt xích isopren còn được gọi là một đơn vị isopren. Để xác định số lượng các đơn vị isopren trong tecpen người ta thường dùng các gạch nét đứt (—) phân cắt các đơn $(iso-C_5)$.



isopren



khung conbon isopren ($iso-C_5$)

7.2. Phân loại tecpen

Tecpen được phân loại theo số lượng đơn vị $iso-C_5$ như sau:

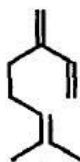
Loại tecpen	Khung cacbon	Số lượng C	Ví dụ
Monotecpen	$(iso-C_5)_2$	10	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$
Secquitecpen	$(iso-C_5)_3$	15	$C_{15}H_{24}$, $C_{15}H_{24}O$, $C_{15}H_{22}O$
Đitecpen	$(iso-C_5)_4$	20	$C_{20}H_{32}$, $C_{20}H_{32}O$, $C_{20}H_{30}O$
Tritecpen	$(iso-C_5)_6$	30	$C_{30}H_{50}$, $C_{30}H_{50}O$
Tetrattecpen	$(iso-C_5)_8$	40	$C_{40}H_{56}$

7.3. Một số tecpen và nguồn gốc thiên nhiên của nó

Tên gọi	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	Nguồn gốc
oximen	$C_{10}H_{16}$		dầu lá húng quế

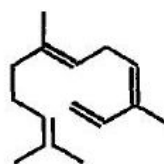
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

mirxen $C_{10}H_{16}$



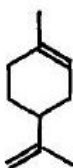
dầu nguyệt quế, cỏ
roi ngựa

α -farnesen $C_{15}H_{24}$



dầu sả

limonen $C_{10}H_{16}$



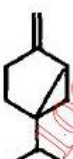
dầu chanh, bưởi,
cam, bạc hà, hạt
tiêu

α -pinen $C_{10}H_{16}$



dầu thông

sabinen $C_{10}H_{16}$



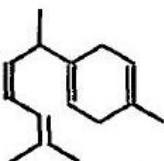
dầu tùng

camphen $C_{10}H_{16}$



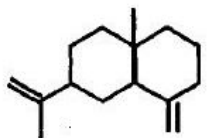
dầu gừng, sả

zingiberen $C_{15}H_{24}$



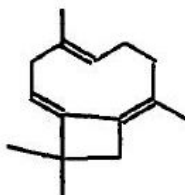
dầu gừng

β -salinen $C_{15}H_{24}$



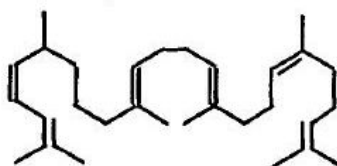
dầu cần tây

caryophyllen $C_{15}H_{24}$

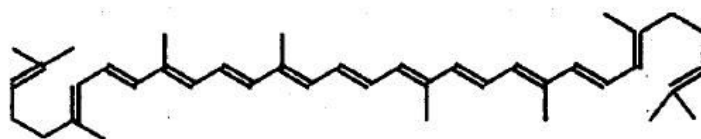


dầu hoa cẩm
chướng

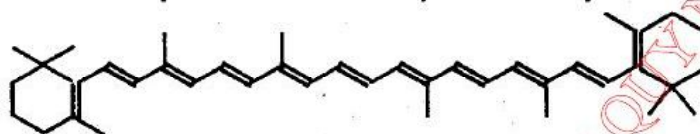
Squalen $C_{30}H_{50}$



dầu gan cá mập

Licopen $C_{40}H_{56}$ 

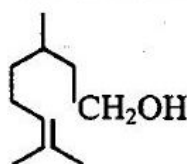
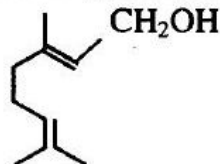
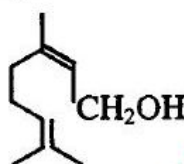
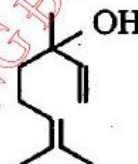
(sắc tố màu đỏ ở quả cà chua)

 β -caroten $C_{40}H_{56}$ 

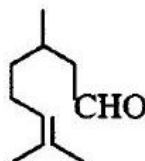
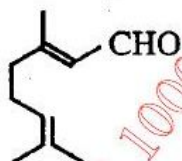
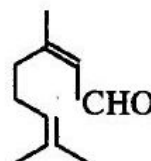
(sắc tố màu da cam ở củ cà rốt)

7.4. Một số tecpenoit

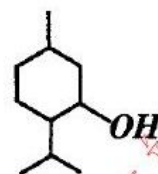
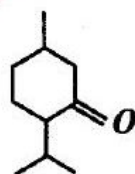
a) Tách từ tinh dầu hoa hồng, tinh dầu sả,...

*xitronelol**geraniol**nerol**linalol*

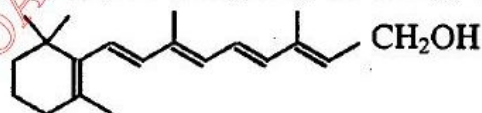
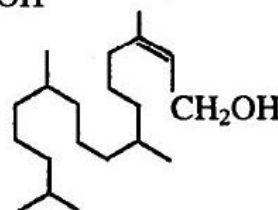
b) Tách từ tinh dầu chanh, tinh dầu sả,...

*xitronelal**geranial*
(*xitral-a*)*neral*
(*xitral-b*)

c) Tách từ tinh dầu bạc hà

*mentol**menton*

d) Vitamin A (retinol) có trong lòng đỏ trứng, dầu gan cá,...

 $C_{20}H_{29}OH$ e) Phitol ($C_{20}H_{39}OH$) ở dạng este tạo thành một nhánh của clorophin có trong chất diệp lục ở cây xanh**7.5. Tính chất và ứng dụng**

- Tinh dầu là loại sản phẩm không tan trong nước, dễ bay hơi, khác với dầu mỡ, khi ta nhò lên tờ giấy thì khi bay hơi không để lại dấu vết gì.

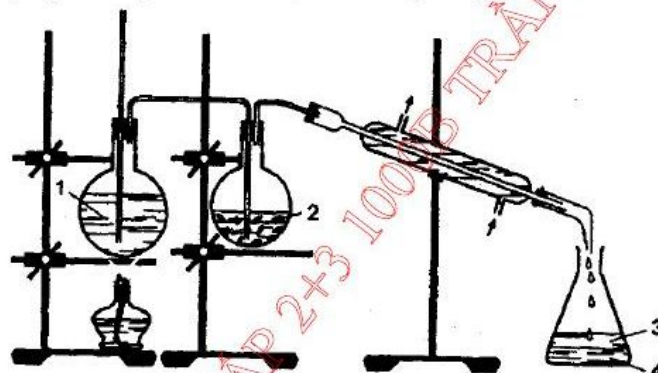
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

- Dùng làm hương liệu cho thực phẩm chế biến như bia, rượu, bánh kẹo, nước giải khát,...
- Dùng làm hương liệu cho dầu thơm, nước hoa, dầu gội đầu, xà phòng thơm, kem đánh răng,...
- Dùng làm hương liệu cho dược phẩm như xitro ho, kẹo ngậm bạc hà, kẹo cao su,...

7.6. Phương pháp tách tinh dầu từ thực vật

Có thể dùng một trong ba phương pháp sau:

- Cất lôi cuốn hơi nước các thực vật đã nghiền nhỏ (tách tinh dầu bạc hà, tinh dầu sả, tinh dầu chanh, tinh dầu hồi, tinh dầu quế, tinh dầu xá xị...). Sơ đồ chưng cất lôi cuốn hơi nước trong phòng thí nghiệm như hình 6.1.
- Chiết bằng các dung môi hữu cơ như ete dầu hòa, hoặc ete, hoặc ancol (tách tinh dầu từ hoa như tinh dầu hoa hồng).
- Ép các thực vật (như ép vỏ chanh, dầu thực vật,...)



Hình 6.1. Chưng cất lôi cuốn hơi nước

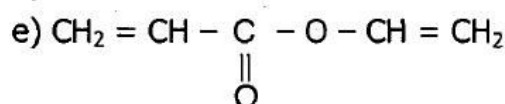
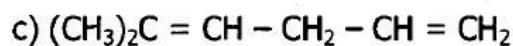
1. Bình cấp hơi nước
2. Bình chứa nguyên liệu chưng cất
3. Lỗ tinh dầu
4. Lớp nước.

7.7. Phương pháp nghiên cứu tinh dầu

Tinh dầu là hỗn hợp các chất chứa tới hàng trăm cấu tử, việc nghiên cứu tinh dầu là rất phức tạp, ngày nay người ta sử dụng phối hợp giữa các phương pháp: sắc kí, sắc kí phối hợp với khối phổ kí, phổ hồng ngoại (IR), phổ tử ngoại (UV), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR),...

B. BÀI TẬP NÂNG CAO

1. Xác định sản phẩm cộng hợp chọn lọc (sản phẩm chính) của các chất sau với brom trong CCl_4 theo tỉ lệ mol 1 : 1?
 - a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$
 - b) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CHBr}$



2. Cho biết cơ chế phản ứng cộng Br_2 của:

a) *cis*-but-2-enb) *trans*-but-2-en

3. Viết sản phẩm và giải thích cơ chế phản ứng của etilen với:

a) Br_2 trong CCl_4 b) Br_2 trong H_2O c) Br_2 trong H_2O có pha NaCl

4. Propen phản ứng với nước brom có hòa tan một lượng nhỏ NaI có thể tạo thành bao nhiêu sản phẩm? Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

5. Phản ứng cộng của anken với HOBr qua bước trung gian tạo thành ion bromonium. Xét phản ứng cộng các đồng phân lập thể của but-2-en với HOBr . Biểu diễn cấu tạo lập thể các sản phẩm thu được bằng công thức phối cảnh. Gọi tên các sản phẩm theo danh pháp R, S và cho biết các cặp đồng phân quang học (enantiomer, diastereoisomer).

6. Khi cho isobutilen vào dung dịch HBr có hòa tan NaCl , CH_3OH có thể tạo ra những hợp chất gì? Giải thích.

7. Cho biết sản phẩm phản ứng của isobutilen với H_2S trong H_2SO_4 đặc. Tại sao phản ứng không xảy ra nếu không có H_2SO_4 đặc?

8. Giải thích sự đồng phân hóa có xúc tác axit giữa *cis*-but-2-en và *trans*-but-2-en.

9. Trong dung dịch H_2SO_4 60% xảy ra sự đime hóa isobutilen thành 2 anken là X (chiếm 20%) và Y (chiếm 80%). Hidro hóa 2 anken trên đều cho ankan Z (C_8H_{18}). Có thể điều chế Z bằng cách cho isobutilen tác dụng với isobutan có HF làm xúc tác.

a) Dùng công thức cấu tạo hãy viết phương trình hóa học. Gọi tên X, Y, Z theo danh pháp IUPAC.

b) Trình bày cơ chế của các phản ứng.

10. Cho $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ tác dụng với kiềm mạnh thu được hỗn hợp gồm 3 anken X, Y, Z có cùng công thức C_7H_{14} . Hidro hóa mỗi anken đều cho 2-metylhexan. Phản ứng của X với B_2H_6 trong ete rồi tác dụng tiếp với H_2O_2 và OH^- cho ancol Q. Phản ứng tương tự của Y hay Z cho một lượng bằng nhau của Q và đồng phân của nó là G. Xác định công thức cấu tạo của X và G.

11. a) Tiến hành phản ứng đime hóa 2-metylbut-2-en có xúc tác H^+ . Hãy dự đoán các sản phẩm tạo thành dựa theo cơ chế phản ứng.

b) Khi ozon phân khử hỗn hợp thu được sau phản ứng đime hóa trên, ngoài các anđehit và xeton của sản phẩm thì còn thu được một lượng đáng kể butan-2-on. Giải thích.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

12. Đime hóa isobutilen (hợp chất X) trong dung dịch H_2SO_4 60% thu được hỗn hợp chất A là sản phẩm chính có công thức phân tử C_8H_{16} . Hidro hóa A thu được B là 2, 2, 4-trimethylpentan. Nếu dùng Y là isobutan tác dụng với X khi có xúc tác HF cũng thu được B.

- Hãy viết các phương trình phản ứng đã nêu ở trên?
- Trình bày cơ chế phản ứng: $\text{X} \rightarrow \text{A}$ và $\text{Y} \rightarrow \text{B}$.
- Thành phần của B trong xăng gọi là gì? Ứng dụng của B trong xăng.

13. Có hai hidrocarbon A và B đều có cùng công thức phân tử C_7H_{14} . Xác định công thức cấu tạo của A, B biết:

- Oxi hóa A bằng dung dịch $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ tạo ra hai chất là $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- Phân tử B có cấu tạo mạch thẳng và khi bị oxi hóa bởi dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HCl}$ tạo ra CO_2 .

Hoàn thành phương trình hóa học của các phản ứng oxi hóa – khử trên và chỉ ra chất oxi hóa, chất khử và chất môi trường.

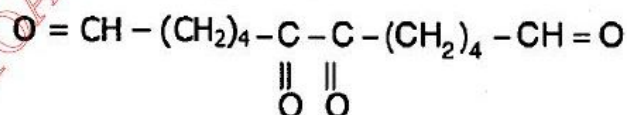
14. Anken (A) có công thức phân tử là C_6H_{12} có đồng phân hình học, tác dụng với dung dịch brom cho hợp chất dibrom (B). Cho (B) tác dụng với KOH trong ancol đun nóng thu được ankadien (C) và một ankín (D). Khi (C) bị oxi hóa bởi dung dịch $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ và đun nóng thu được axit axetic và khí CO_2 .

- Xác định công thức cấu tạo của (A), gọi tên và viết phương trình hóa học.
- Viết công thức cấu tạo các đồng phân hình học của (C).

15. Đime hóa buta-1,3-đien thu được chất X. Tetra hóa axetilen thu được chất Y. Khi hidro hóa X cũng như Y đều thu được xiclooctan. Xác định công thức cấu tạo của X, Y và gọi tên chúng theo danh pháp IUPAC.

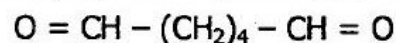
16. Cho một hidrocarbon A có chứa 88,89% cacbon về khối lượng.

- Xác định công thức đơn giản nhất của A.
- Đốt 0,01 mol A, sản phẩm cháy tác dụng không hết 150 ml dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1M. Xác định công thức phân tử của A.
- Khi ozon phân A thu được sản phẩm:



Xác định công thức cấu tạo của A. Biết A có thể tác dụng với tác nhân dienophin.

17. Hợp chất X có công thức phân tử C_6H_{10} tác dụng với hidro theo tỉ lệ mol 1 : 1 khi có chất xúc tác. Thực hiện phản ứng ozon phân X thu được:

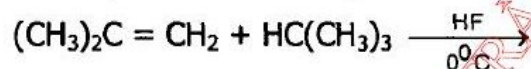


- Xác định công thức cấu tạo của X và viết phương trình phản ứng.
- Viết phương trình phản ứng oxi hóa X bằng dung dịch KMnO_4 trong nước.

18. Hidrocarbon A có công thức phân tử C_6H_8 . Biết 1 mol A tác dụng với dung dịch $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ thu được 2 mol CO_2 và 2 mol $\text{HOOC} - \text{COOH}$.

- a) Xác định công thức cấu tạo của A.
 b) A có đồng phân hình học không? Nếu có hãy viết cấu tạo các đồng phân hình học của A và gọi tên chúng.
- 19.** Khi đun nóng hỗn hợp buta-1,3-đien và etilen xảy ra phản ứng cộng đóng vòng Diels – Alder tạo thành xiclohexen. Phản ứng này sẽ trở nên dễ dàng hơn nếu thay H trong etilen bằng nhóm hút electron như $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, ... và thay H trong butadien bằng nhóm đẩy electron như $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, ...
- a) Hãy cho biết khi phản ứng, butadien có cấu trúc không gian như thế nào? Viết phương trình phản ứng xảy ra giữa buta-1,3-đien và etilen.
 b) Đun nóng *trans*-penta-1,3-đien với acrylic $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ và isopren với este $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$. Xác định sản phẩm chính và giải thích.
 c) So sánh tốc độ phản ứng khi đun mỗi đien sau đây với axit acrylic.
 Giải thích α) 2-metylbuta-1,3-đien và 2-clobuta-1,3-đien
 β) *cis*-penta-1,3-đien và *trans*-penta-1,3-đien

- 20.** a) Viết cơ chế ankyt hóa anken bằng ankan sau:



- b) Giải thích tại sao ankyt hóa etilen bằng $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ thu được $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ mà không cho $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$?

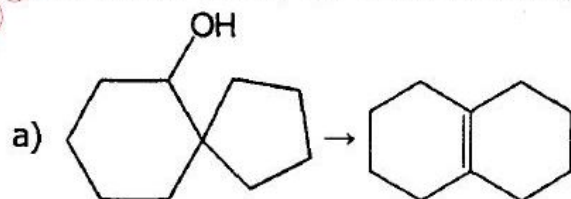
- 21.** Phản ứng nào sau đây có thể xảy ra? Giải thích.

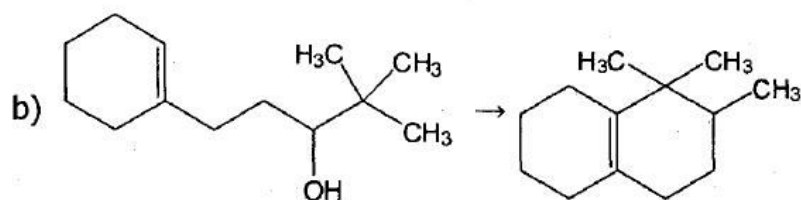
- a) $\text{HC} \equiv \text{CNa} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ b) $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{CH}_3\text{Li} \rightarrow$
 c) $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{NaH} \rightarrow$ d) $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{NaCN} \rightarrow$
 e) $\text{HC} \equiv \text{CNa} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$

- 22.** Cho tác dụng mỗi hiđrocacbon là etan, etilen và axetilen với amđua natri trong amoniac rồi cho tác dụng tiếp với metyl iđua thì sẽ thu được sản phẩm gì? Viết phương trình phản ứng và giải thích. Từ đó so sánh tính axit của các chất đó.

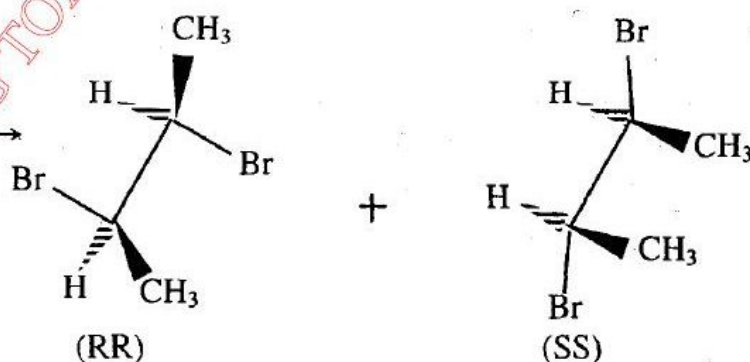
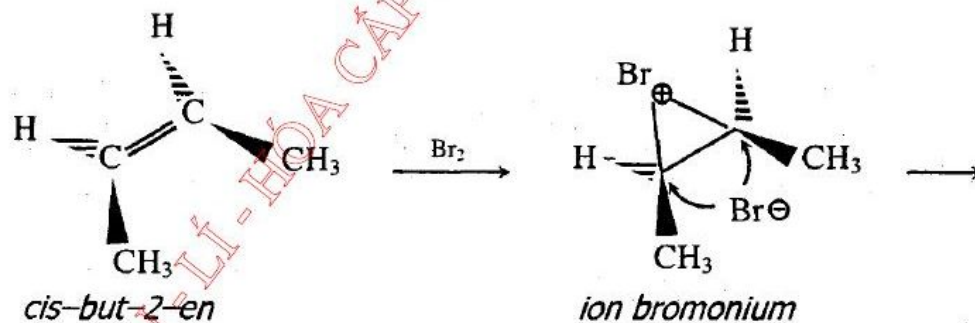
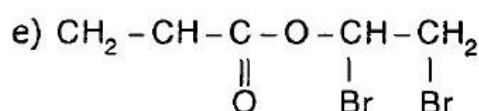
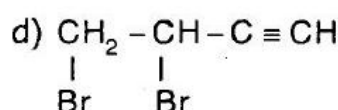
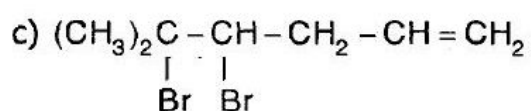
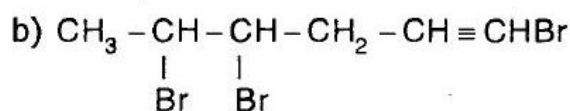
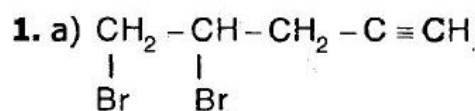
- 23.** Hợp chất 2,2-dimetylxiclohexanol khi được đun nóng trong môi trường axit proton sẽ chuyển hoàn toàn thành anken. Sắc kí khí cho thấy ba sản phẩm là ba anken (A), (B) và (C) có thể tách riêng ra. Sự phân tích nguyên tố cho thấy đây là ba đồng phân. Phổ IR xác định ba hợp chất đều là anken, trong đó (C) có 1 nối đôi $\text{C}=\text{C}$ ở ngoài vòng. Phổ NMR cho thấy (A) có hai nhóm metyl tương đương ở 1 ppm (giống như trong hợp chất ancol ban đầu) và có hai proton vinyl. (C) có hai nhóm metyl tương đương ở khoảng 1,7 ppm, không có proton vinyl, phân tử đối xứng. Xác định cấu trúc (A), (B), (C).

- 24.** Viết cơ chế cho sự tạo thành các sản phẩm:



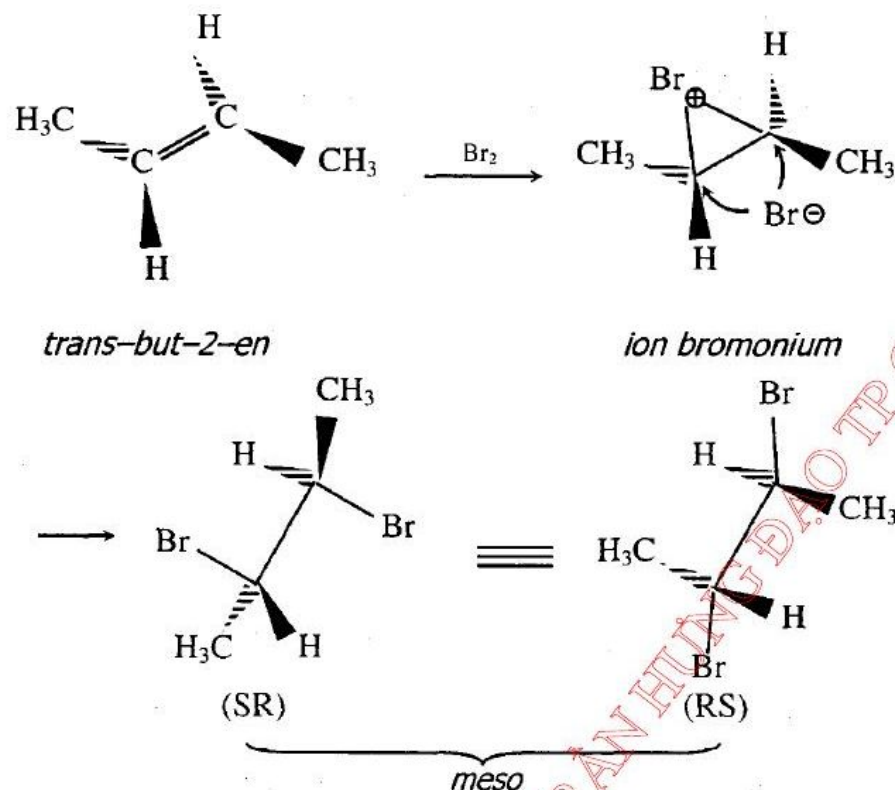


C. HƯỚNG DẪN GIẢI



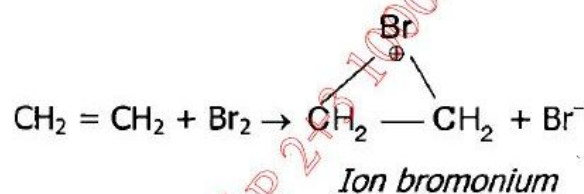
raxemic (triệt quang)

b)

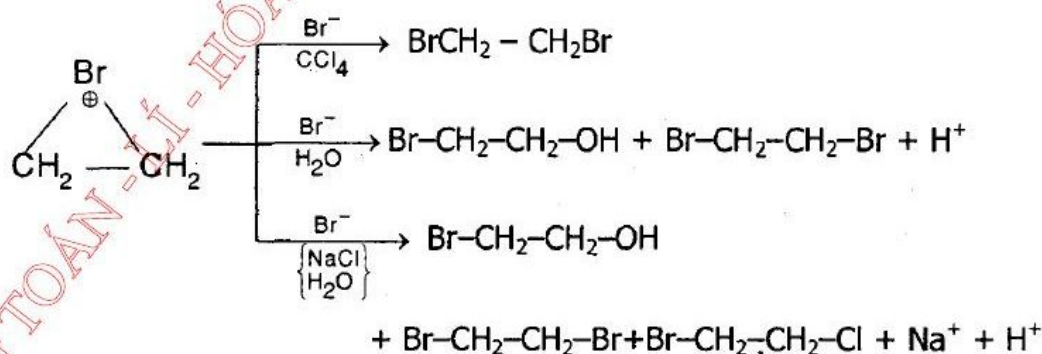


3. Phản ứng xảy ra theo cơ chế A_E qua 2 bước:

- Bước chậm (quyết định tốc độ phản ứng) tạo ra cacbocation bromonium:

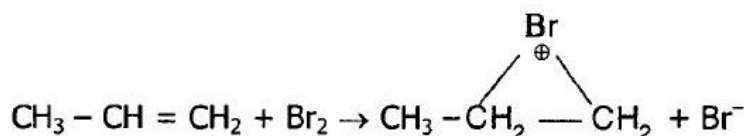


- Bước nhanh được hình thành bởi phản ứng của ion bromonium với các tác nhân nucleophin (Br^- , H_2O , Cl^-) để tạo ra sản phẩm:

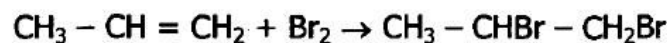


4. Cơ chế cộng A_E tương tự bài 3 xảy ra qua 2 giai đoạn:

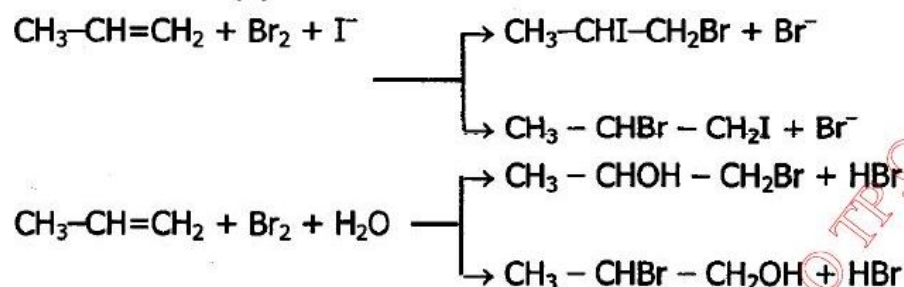
- Giai đoạn chậm tạo cacbocation bromonium:



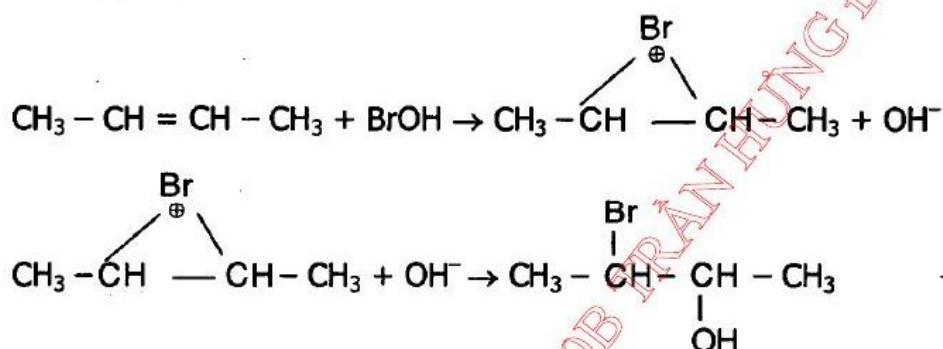
- Giai đoạn nhanh là sự tấn công của các ion âm vào ion bromonium để tạo thành sản phẩm, bao gồm:



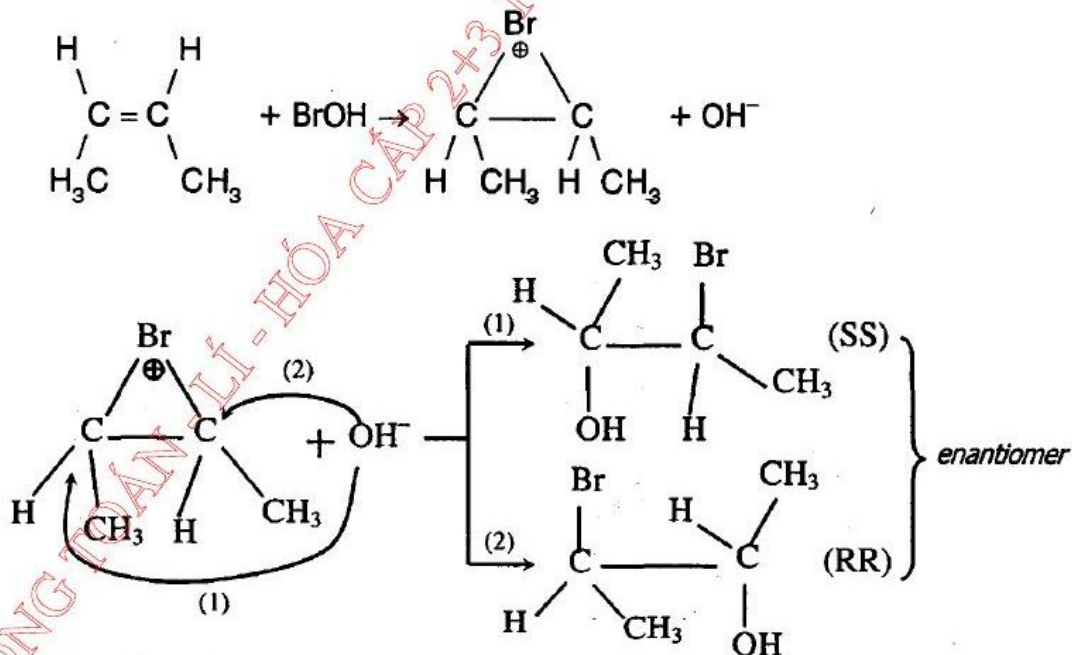
(1)



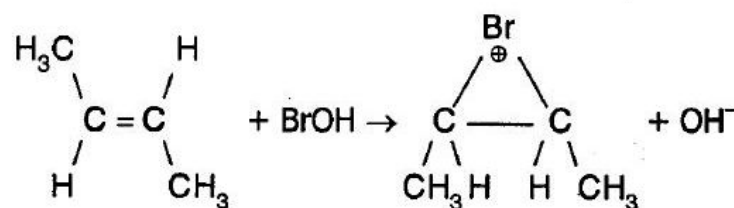
5. Cơ chế cộng A_E:

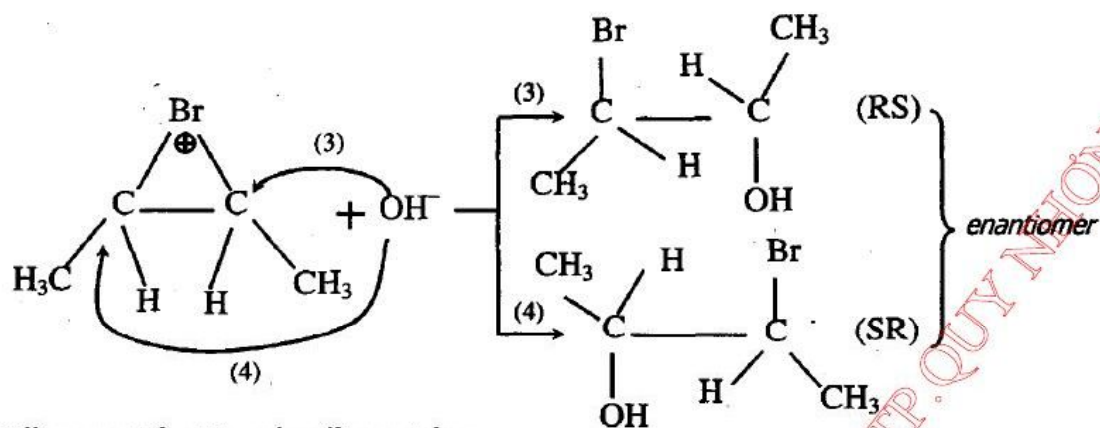


a) Với *cis*-but-2-en

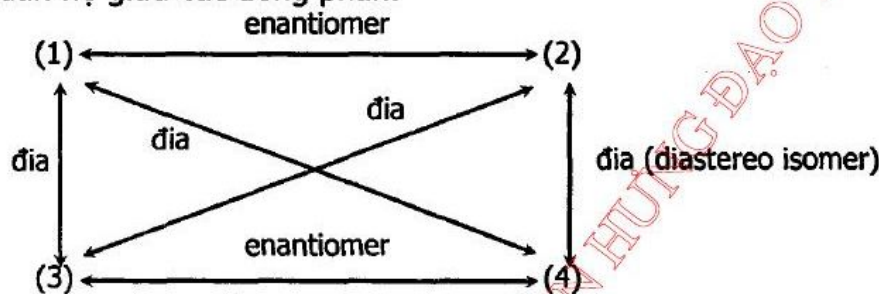


b) Với *trans*-but-2-en

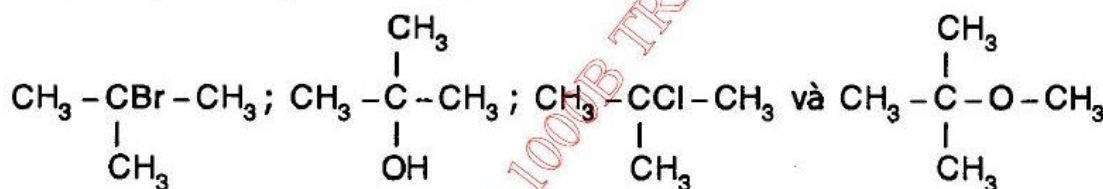




Mối quan hệ giữa các đồng phân:



6. Sản phẩm phản ứng là hỗn hợp gồm:



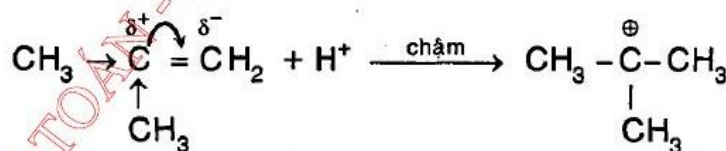
Giải thích dựa vào cơ chế phản ứng:

- Trong dung dịch có các quá trình phân li:

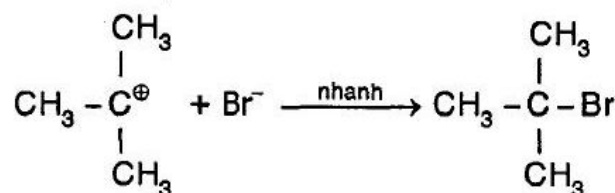


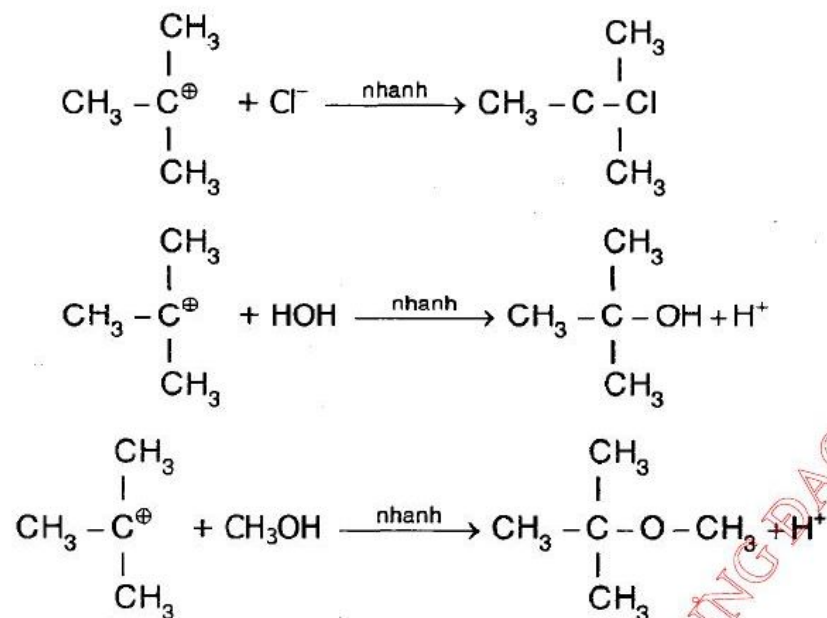
Do đó trong dung dịch có 4 tác nhân nucleophilin là Br^- , Cl^- , H_2O và CH_3OH có khả năng kết hợp với cacbocation. Phản ứng theo cơ chế cộng electrophin (A_E)

- Trước hết tác nhân electrophin (H^+) tấn công vào $\text{C}^\ominus$ để tạo cacbocation (giai đoạn chậm):

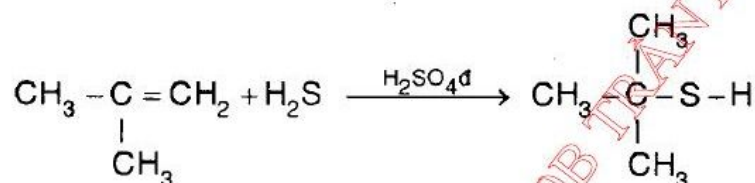


- Sau đó là quá trình kết hợp cacbocation với các tác nhân nucleophilin Br^- , Cl^- , H_2O và CH_3OH để tạo thành sản phẩm (giai đoạn nhanh):



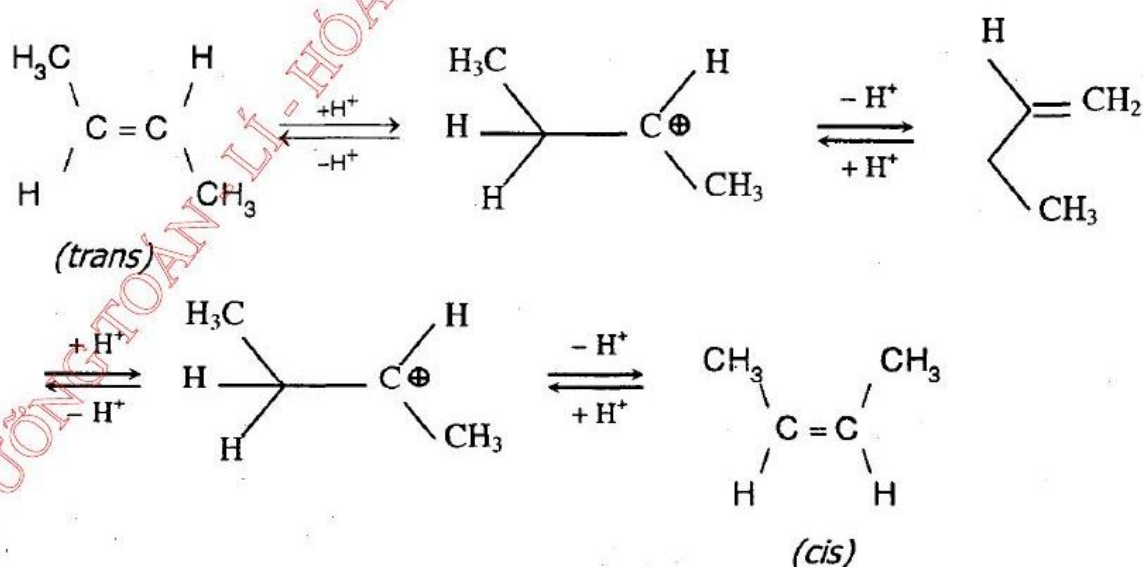


7. Phản ứng:

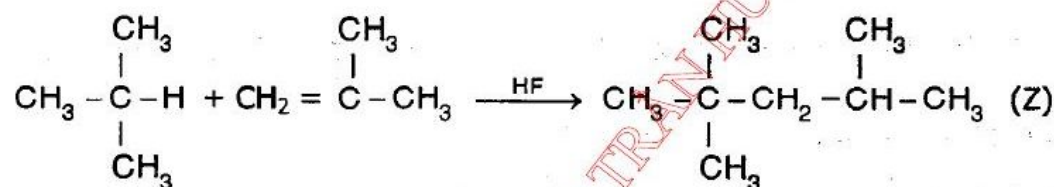
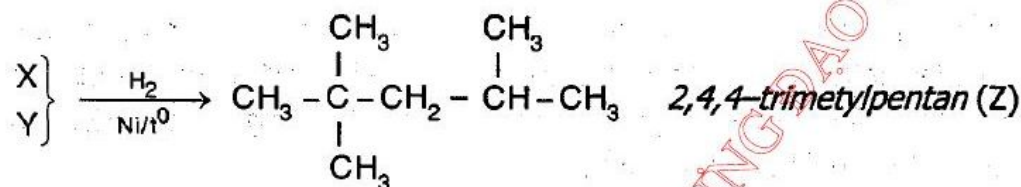
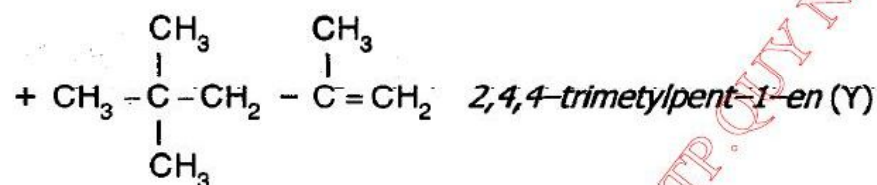
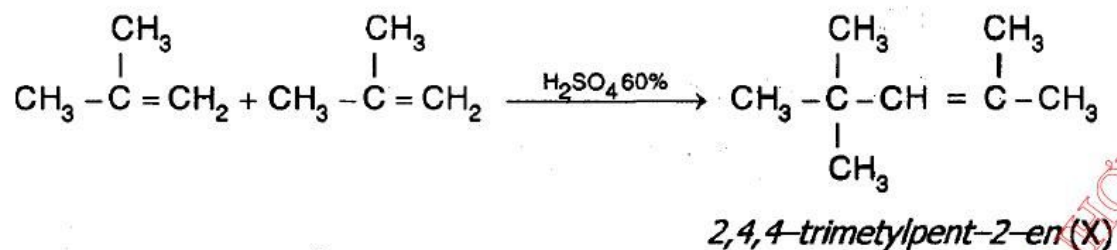


Giải thích: H₂S là axit yếu và không thể bắt đầu phản ứng bằng cách cộng H⁺ vào C = C mà phải nhờ H₂SO₄ đậm đặc cộng H⁺ vào C = C để tạo cacbocation (CH₃)₃C⁺, sau đó liên kết với S của H₂S để tạo ra axit liên hợp của (CH₃)₃(CH₃)₃CSH⁺ và trả lại H⁺ cho HSO₄⁻ để tạo sản phẩm cuối cùng.

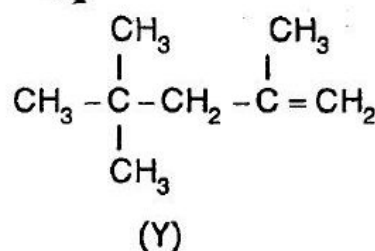
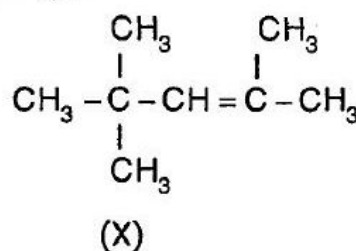
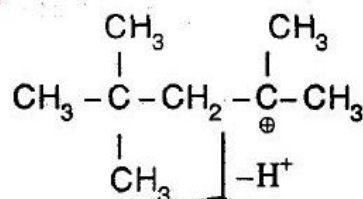
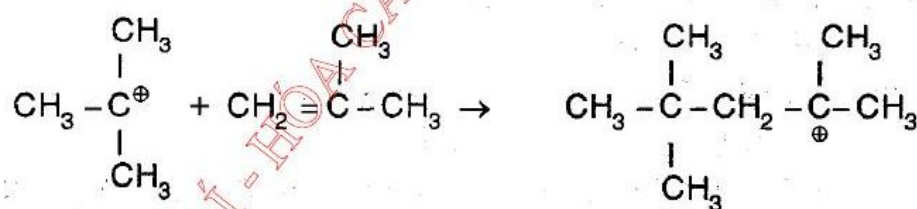
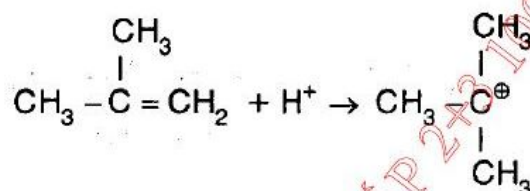
8. Đồng phân hóa vị trí:

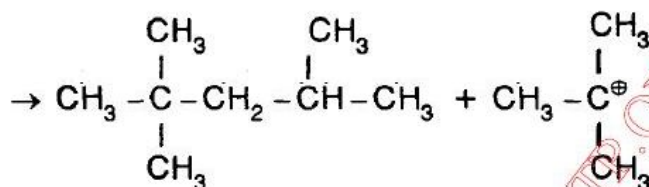
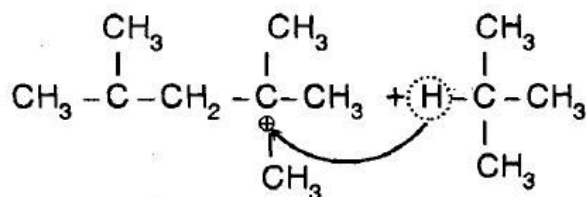


9. a) Xác định X, Y, Z và tên gọi:



b) Cơ chế phản ứng:





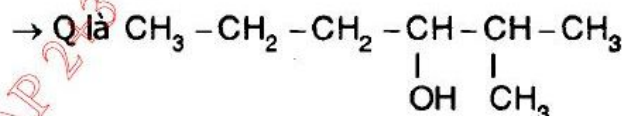
(Z)

10. Phản ứng của B_2H_6 với anken xảy ra trái quy tắc Maccopnhicop nên cho một hợp chất ankyl bo khi hiđro ở cacbon nối đôi khác nhau (anken bất đối) và cho hai lượng bằng nhau khi hiđro ở cacbon nối đôi giống nhau (anken đối xứng), sau đó oxi hóa cho ancol tương ứng.

Vì thế, hợp chất X phải có cấu trúc $-\text{CH}=\text{C}$, hợp chất Y hay Z có cấu trúc

$-\text{CH}=\text{CH}-$. Vậy suy ra anken là metyl hexen.

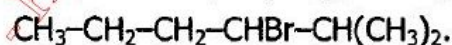
Ta có: X là $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$



Y là *trans*- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Z là *cis*- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

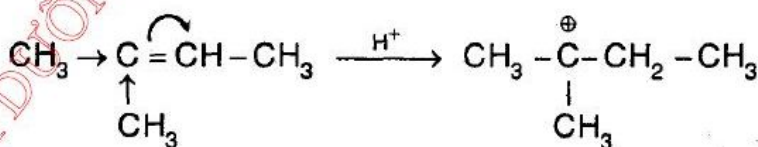
đều cho Q và G là $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ nên $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ là

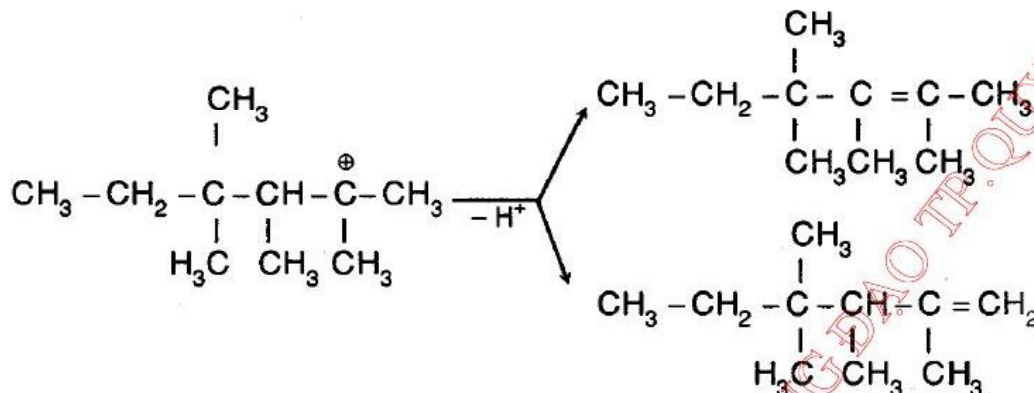
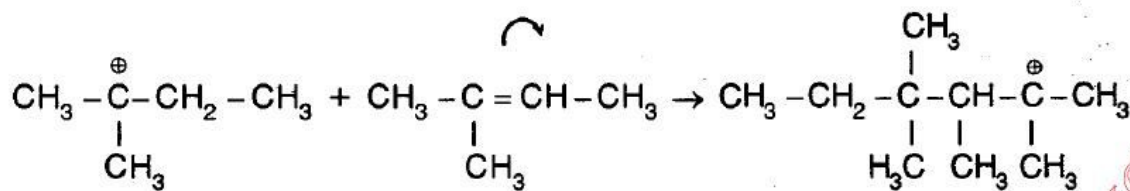


– Nếu $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Br}$ là $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ cho $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ cho ưu tiên một ancol, và *cis* hay *trans* $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ cho 2 ancol nhưng khác với ank-1-en trên.

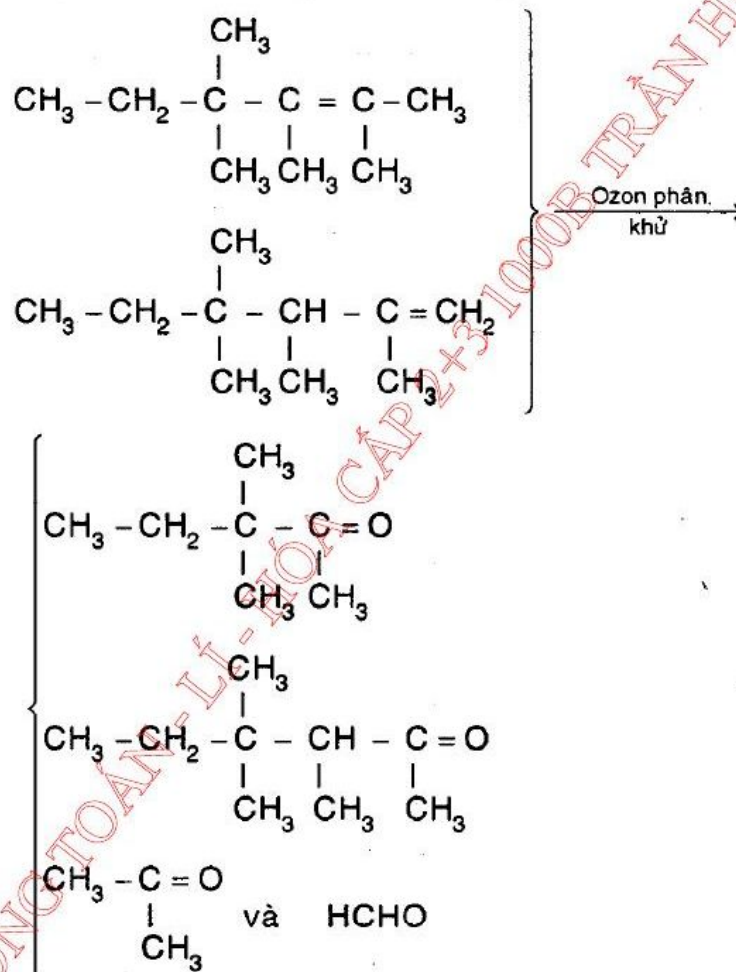
– Nếu $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Br}$ là $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ cho 4 anken và 4 ancol tương ứng.

11. a) Cơ chế phản ứng:

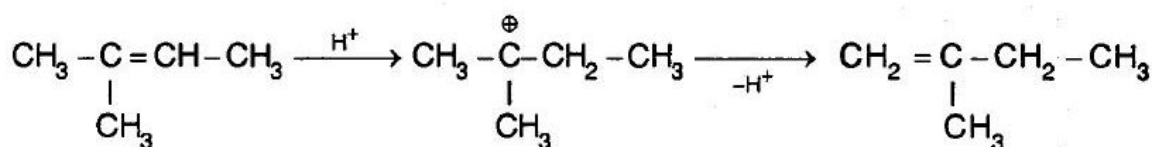


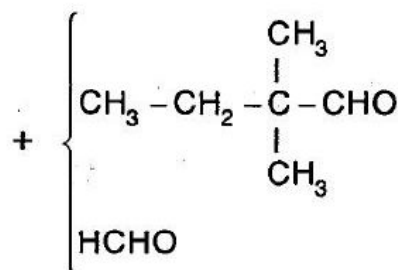
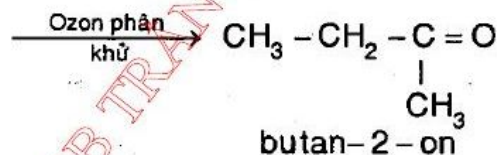
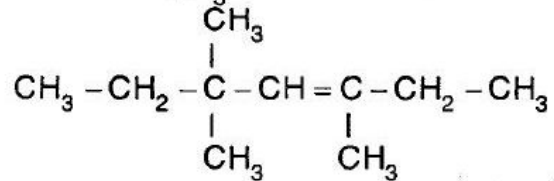
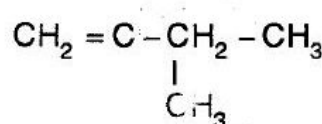
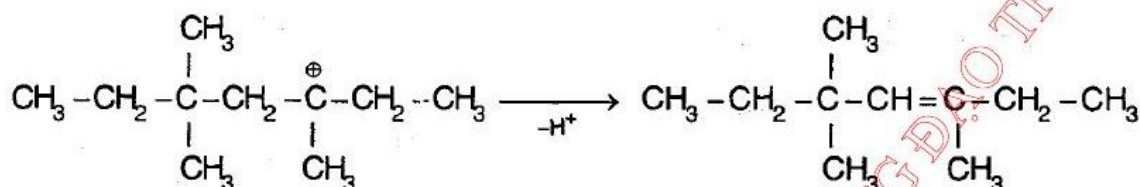
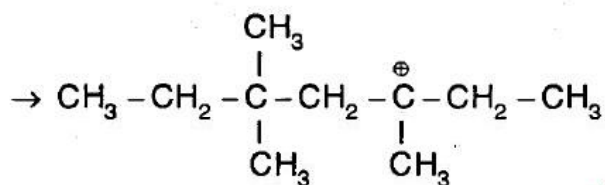
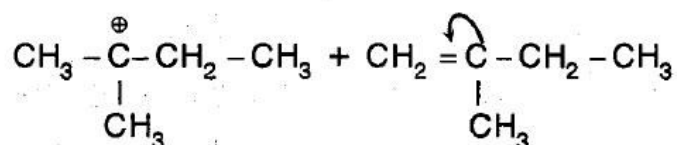


Ozon phân khử hỗn hợp trên thu được:

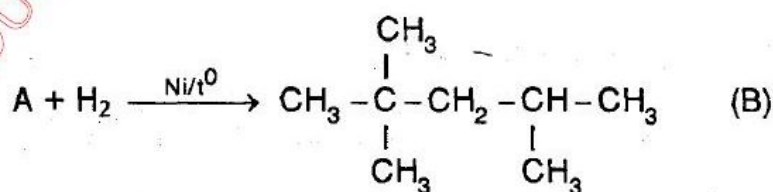
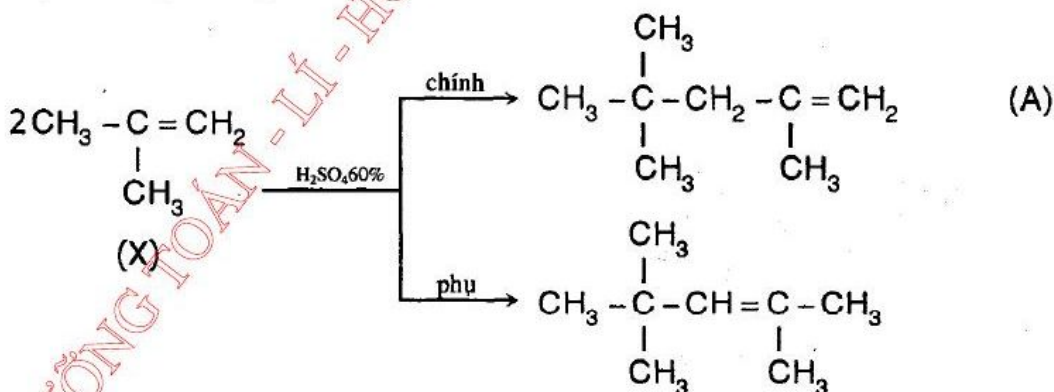


Sự tạo thành một lượng đáng kể butan-2-on là do:

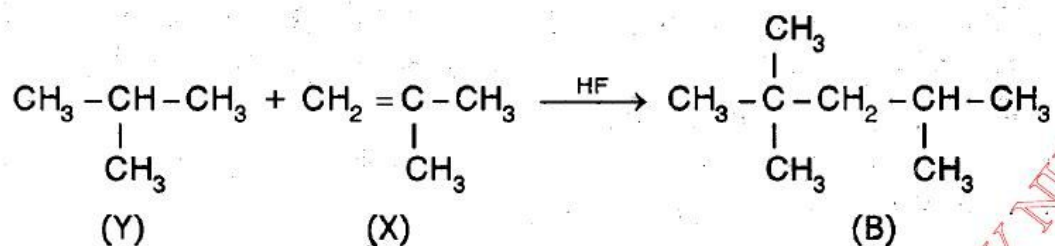
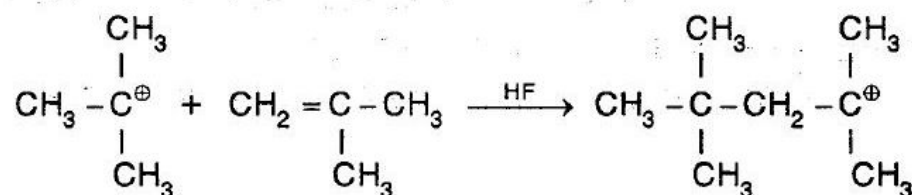
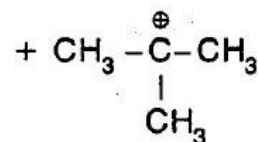
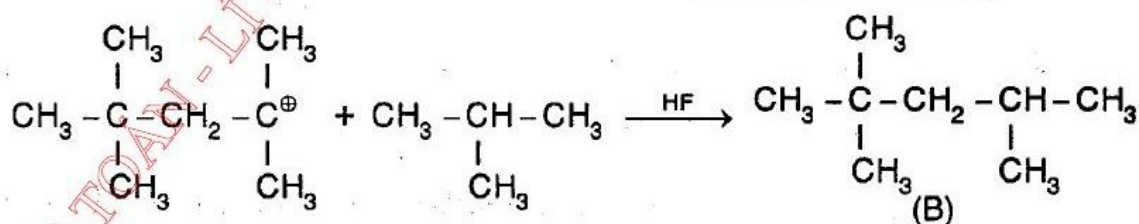
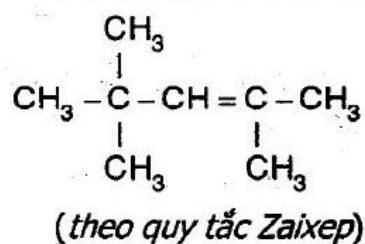
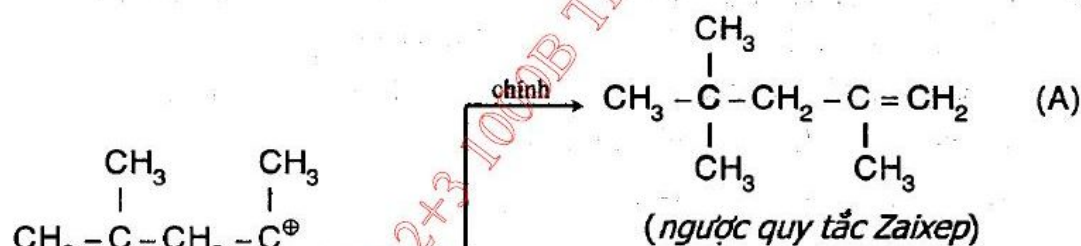
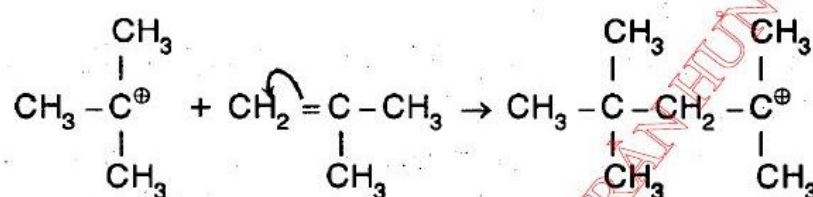
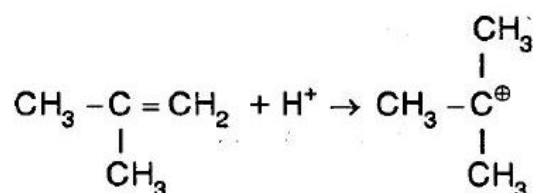
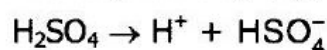




12. a) Phương trình phản ứng



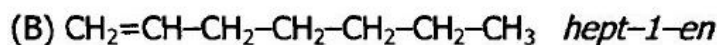
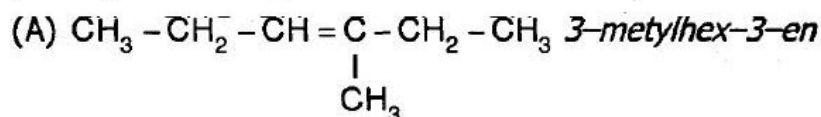
2,2,4-trimethylpentan

b) Cơ chế phản ứng (A_E)

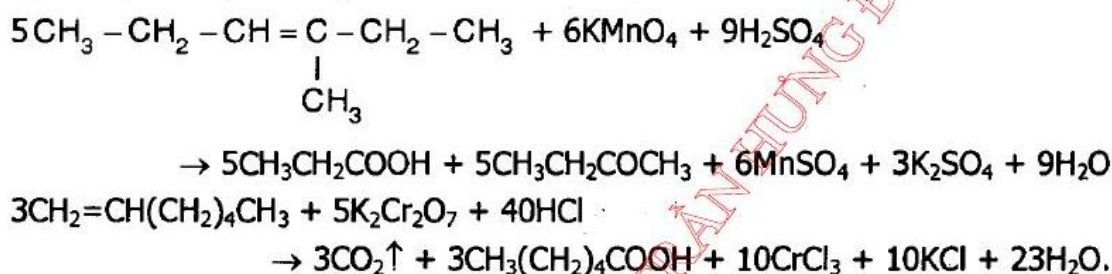
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

c) Thành phần % của B trong xăng gọi là *chỉ số octan*. Isooctan đặc trưng cho tính nổ của xăng khi bị nén. Chỉ số octan là một trong những tiêu chuẩn đánh giá chất lượng của xăng.

13. Dựa vào sản phẩm của các phản ứng oxi hóa không hoàn toàn ta xác định được công thức cấu tạo của A và B:



Các phương trình phản ứng:



14. Công thức phân tử của: (A) C_6H_{12} ; (B) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$; (C) và (D) là C_6H_{10} .

a) Khi oxi hóa (C) bởi $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$

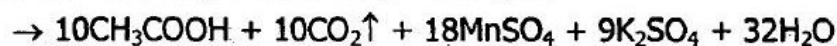
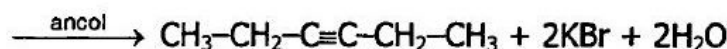
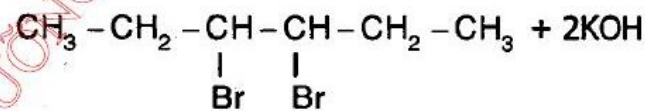
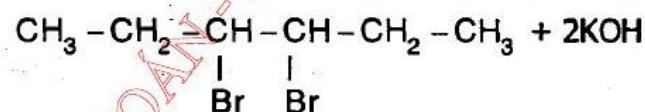
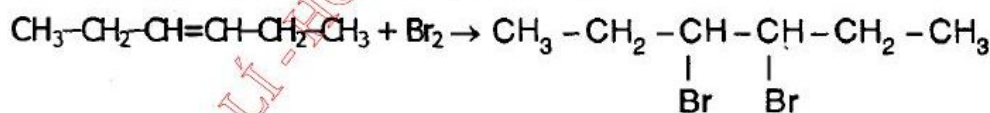
$\Rightarrow$ Công thức cấu tạo của dien (C): $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

Và ankin (D): $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

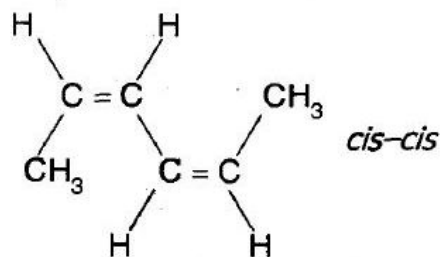
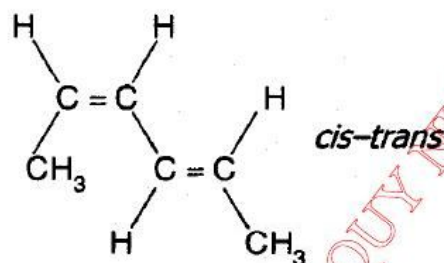
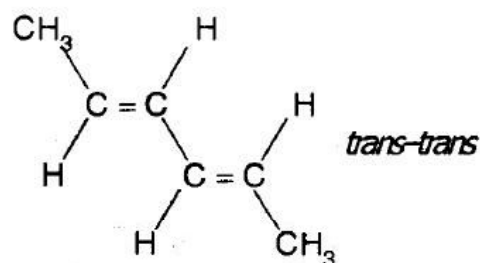
$\Rightarrow$ (B) là: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{Br}}{\text{CH}} - \underset{\text{Br}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

$\Rightarrow$ (A) là: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

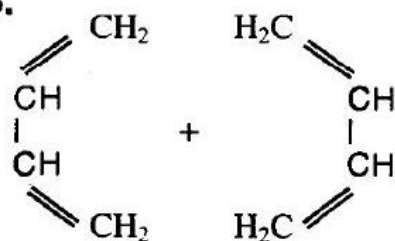
Các phương trình hóa học của phản ứng:



b) Các đồng phân hình học của (C):

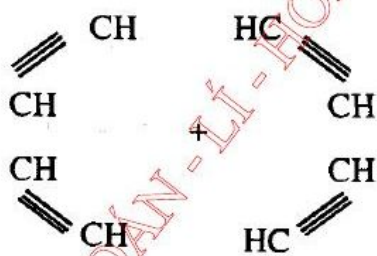
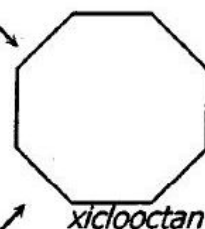


15.



xícloocta-1,5-đien

(X)

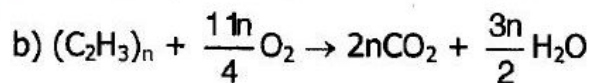
+2H₂

xícloocta-1,3,5,7-tetraen

(Y)

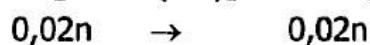
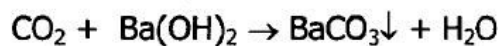
+4H₂

$$16. a) C_xH_y \rightarrow x : y = \frac{88,89}{12} : \frac{11,11}{1} = 2 : 3$$

Công thức đơn giản nhất là: C₂H₃

$$0,01 \rightarrow 0,02n$$

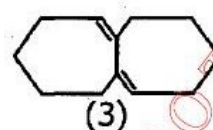
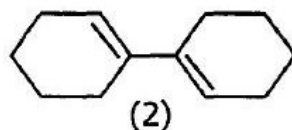
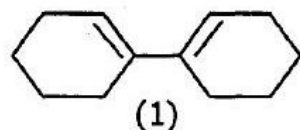
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



$$\Rightarrow 0,02n < 0,15 \rightarrow n < 7,5 \text{ (n là số chẵn)}$$

$$\Rightarrow \text{A là: } \text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_8\text{H}_{12}, \text{C}_{12}\text{H}_{18}$$

c) Từ sản phẩm của phản ứng ozon phân $\rightarrow$ A là $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ và công thức cấu tạo có thể là:



Do A tham gia phản ứng với tác nhân dienophin nên A phải có cấu hình S-cis $\rightarrow$ A là (1).

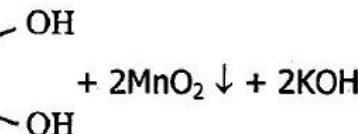
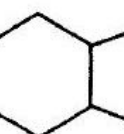
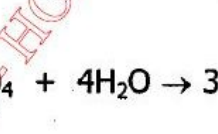
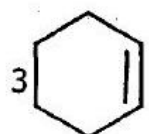
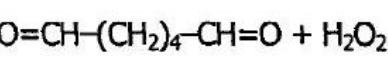
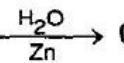
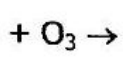
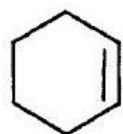
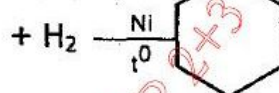
17. Hợp chất X là C_6H_{10} có $a = \frac{2.6 + 2 - 10}{2} = 2$ và tác dụng với H_2 theo tỉ lệ 1 : 1

$\rightarrow$ X là xicloanken và khi ozon phân thu được $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{O} \rightarrow$ Công thức cấu tạo của X là:



(xiclohexen)

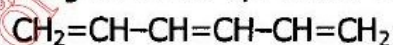
Các phương trình phản ứng:



18. Theo bài ra: 1 mol A + dd $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ mol CO}_2 + 2 \text{ mol HOOC-COOH} \rightarrow$ A phải có 2 nhóm $\text{CH}_2=$ và 2 nhóm $=\text{CH}-\text{CH}=-$

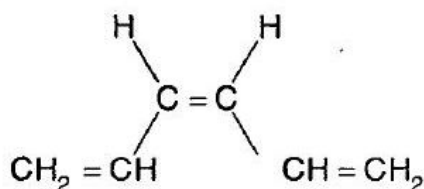
Công thức A là C_6H_8 có $a = \frac{2.6 + 2 - 8}{2} = 3$

$\rightarrow$ Công thức cấu tạo của A là:

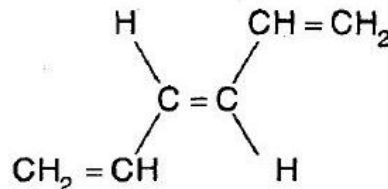


hexa-1,3,5-trien

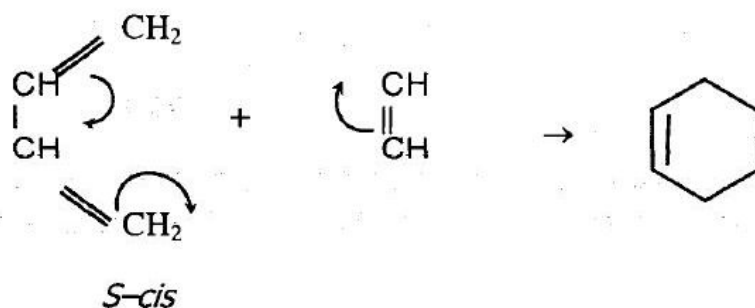
A có đồng phân hình học:



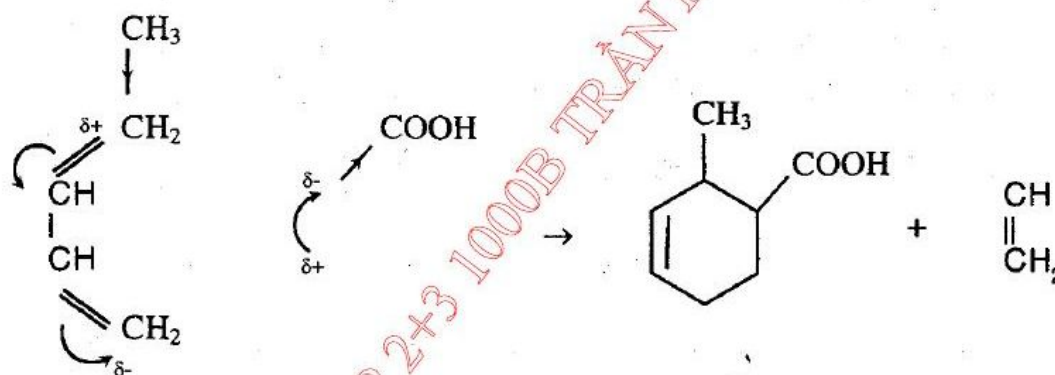
và



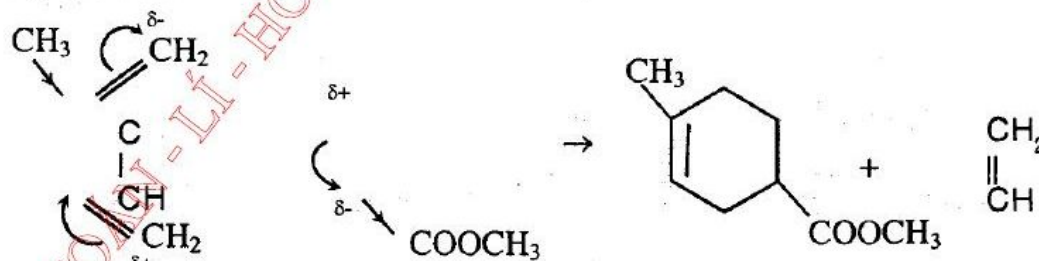
19. a) Khi tham gia phản ứng cộng vòng thì buta-1,3-đien phải có cấu trúc *S-cis* (S viết tắt Singbond: đóng liên kết đơn). Phương trình phản ứng:



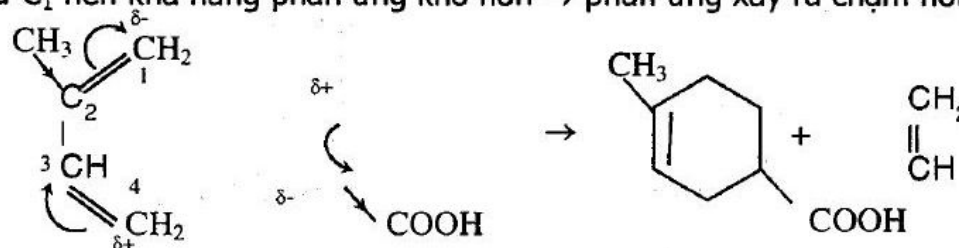
- b) Phân tử penta-1,3-đien có nhóm $-\text{CH}_3$ đẩy electron và phân tử axit acrylic có nhóm $-\text{COOH}$ hút electron nên có sự phân cực các liên kết π theo chiều mũi tên cong. Sản phẩm chính được tạo thành do các nguyên tử C mang điện tích trái dấu kết hợp với nhau:



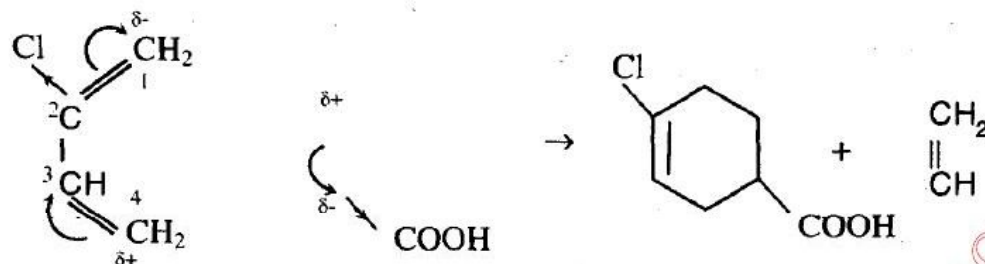
- Trong phân tử isopren, nhóm $-\text{CH}_3$ đẩy electron và phân tử $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ có nhóm $-\text{COOCH}_3$ hút electron làm phân cực các liên kết π theo chiều mũi tên cong như sau:



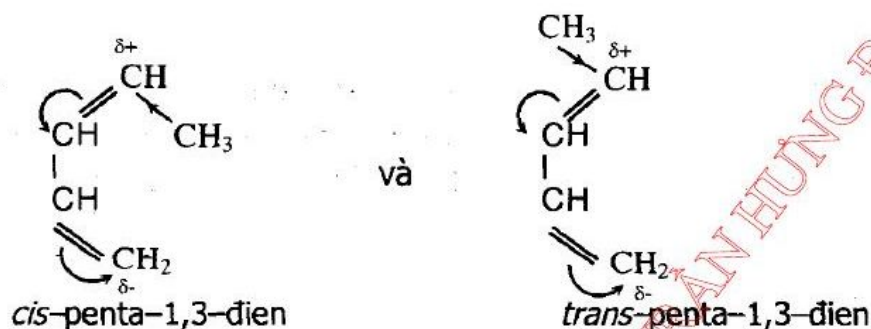
- c) $\alpha-\text{CH}_3$ đẩy electron làm tăng mật độ electron trên nguyên tử C_1 nên khả năng phản ứng cao. Ngược lại, trong phân tử 2-clobuta-1,3-đien có nhóm $-\text{Cl}$ hút electron làm giảm mật độ electron ở nguyên tử C_1 nên khả năng phản ứng khó hơn $\rightarrow$ phản ứng xảy ra chậm hơn:



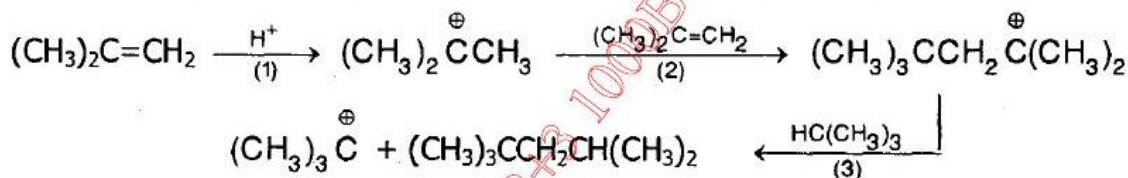
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



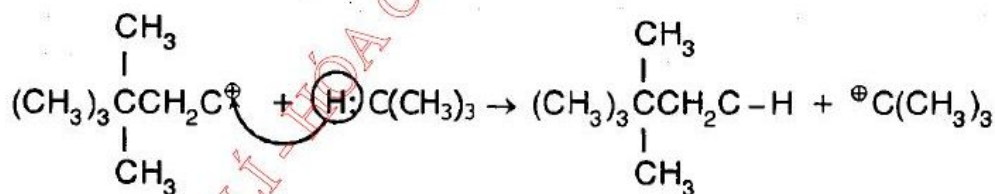
β) *cis*-penta-1,3-đien có nhóm $-\text{CH}_3$ gây cản trở không gian làm cản trở phản ứng nên tốc độ của phản ứng *trans*-penta-1,3-đien với axit acrylic lớn hơn:



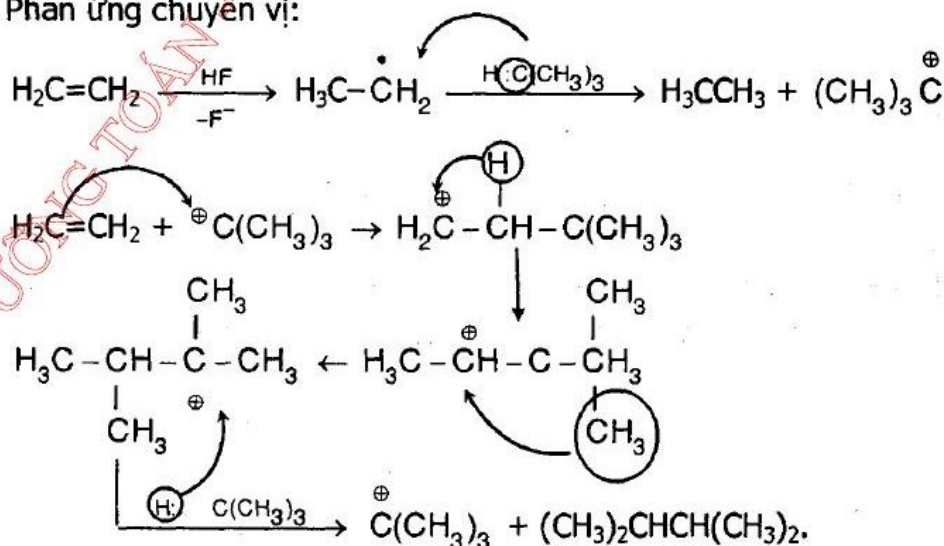
20. a) Cho sản phẩm $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ theo cơ chế phản ứng:



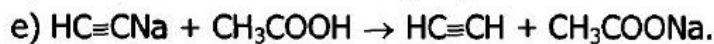
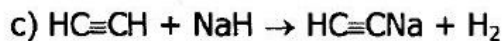
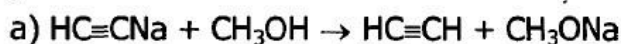
Giai đoạn (1), (2) là phản ứng tạo cacbocation đime hóa R^+ , giai đoạn (3) là trao đổi H từ ankan tới gốc bậc III:



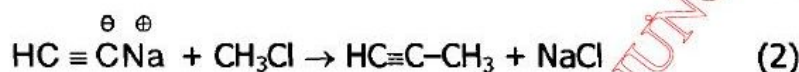
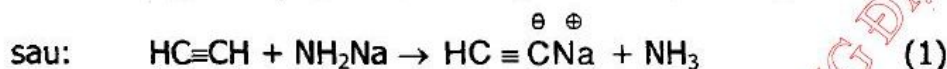
b) Phản ứng chuyển vị:



21. Đây là các phản ứng axit-bazơ, xảy ra theo chiều tạo thành cặp axit-bazơ yếu hơn. Axetilen chỉ phản ứng với bazơ chuyển thành axit liên hợp yếu hơn axetilen còn anion axetilenua chỉ phản ứng với axit chuyển thành bazơ liên hợp yếu hơn anion axetilenua.



22. Etan và etilen không cho phản ứng với amđũa natri, với axetilen có phản ứng



Phản ứng (1) là phản ứng axit-bazơ nhờ tính axit cao của axetilen và sự hình thành muối của cacbanion bền hơn. Tính axit của axetilen > etilen > etan được giải thích bằng độ âm điện của $\text{C}_{\text{sp}} > \text{C}_{\text{sp}^2} > \text{C}_{\text{sp}^3}$, tương tác của cặp electron $\text{C}:\text{H}$ ở

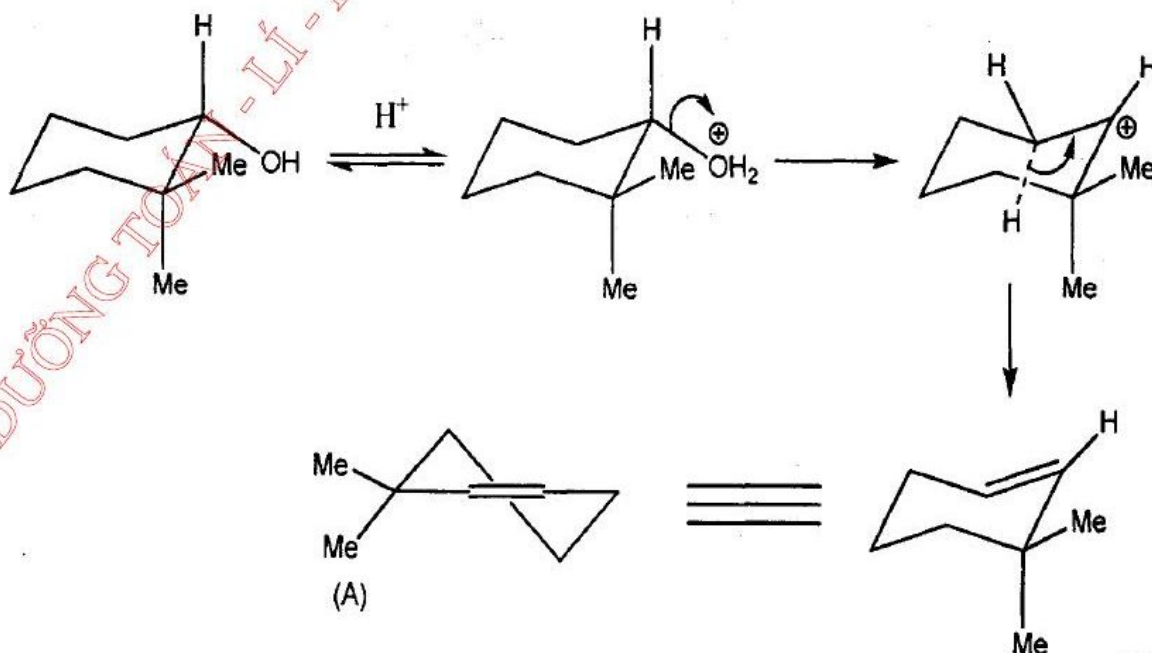
axetilen < etilen < etan nên tăng sự phân cực của liên kết, muối của anion $\equiv\text{C}^\ominus$ ổn

định hơn $\equiv\text{C}^\ominus$ và $\text{>C}^\ominus$ do độ âm điện cao. Các hidrocarbon không phải là axit

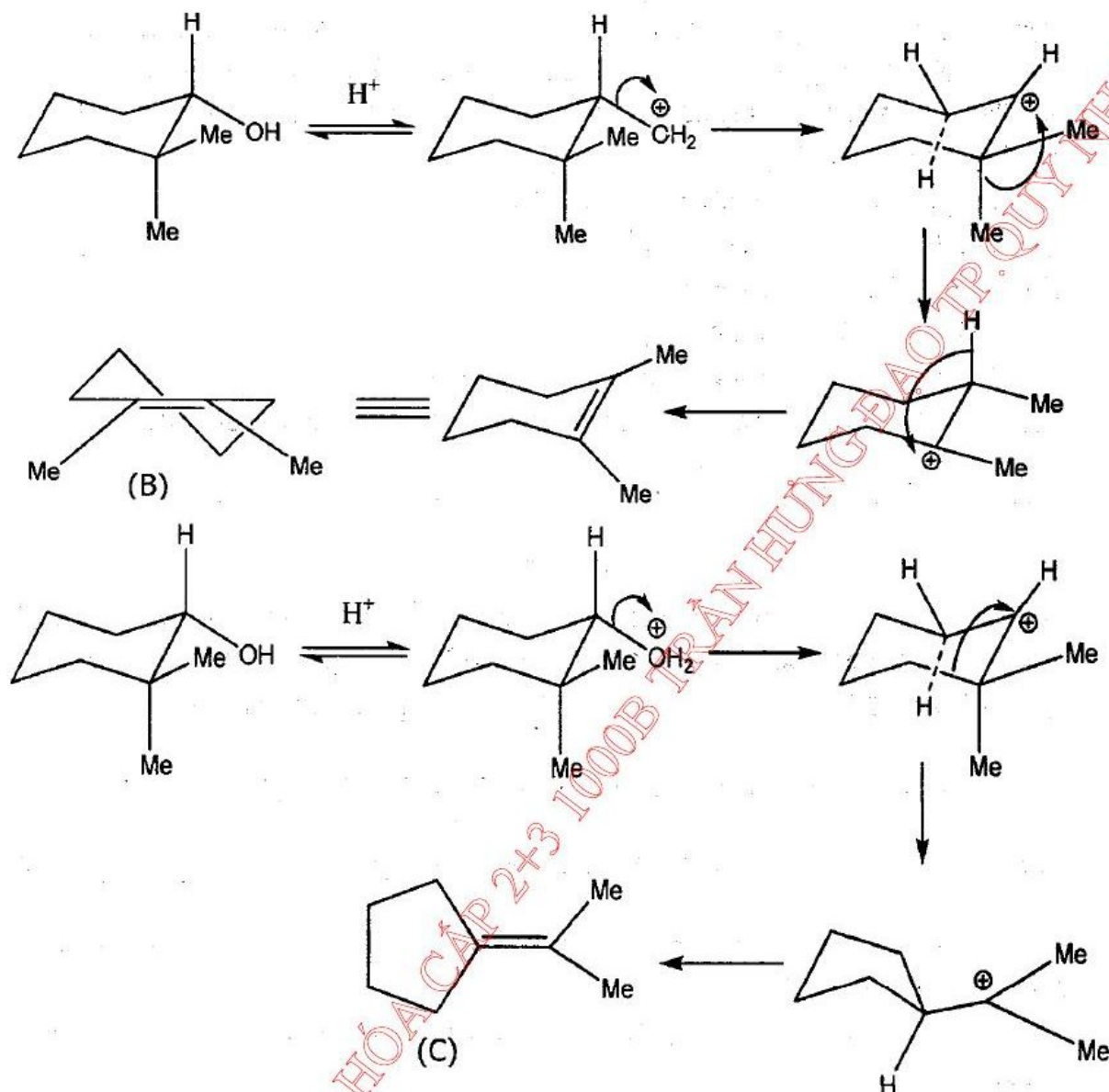
nhưng thể hiện tính axit khi có bazơ mạnh hơn. Giá trị pK_a tương ứng của etan, etilen, axetilen là 50, 44, 25.

Tính axit của axetilen yếu hơn etanol 10 lần, yếu hơn axit axetic 21 lần, mạnh hơn amoniac 9 lần.

23.



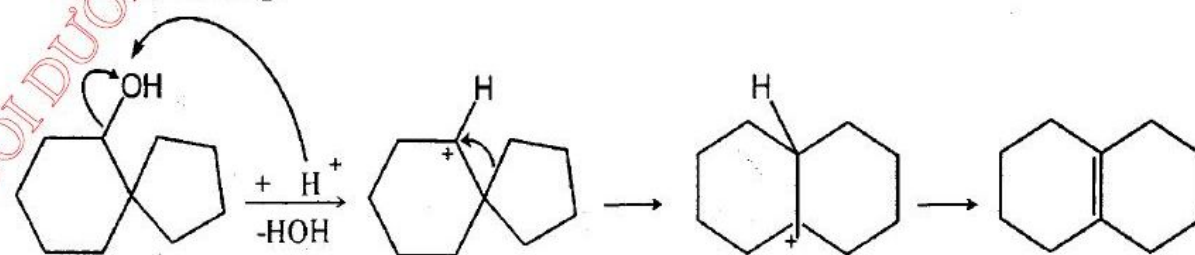
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



24. Trong sự chuyển vị Wagner-Meerwein, cacbocation tạo thành phải bền hơn cacbocation ban đầu (độ bền cacbocation: bậc III > bậc II > bậc I), đối với sự chuyển vị đóng vòng thì vòng 5 hoặc 6 cạnh là bền hơn cả.

a) Dưới xúc tác H^+ , có sự tạo thành cacbocation. Ion cacbonium chuyển vị đóng vòng 6 cạnh bền hơn.

Cuối cùng là sự tách H ở carbon bậc cao hơn tạo sản phẩm chính và trả lại H^+ cho môi trường:

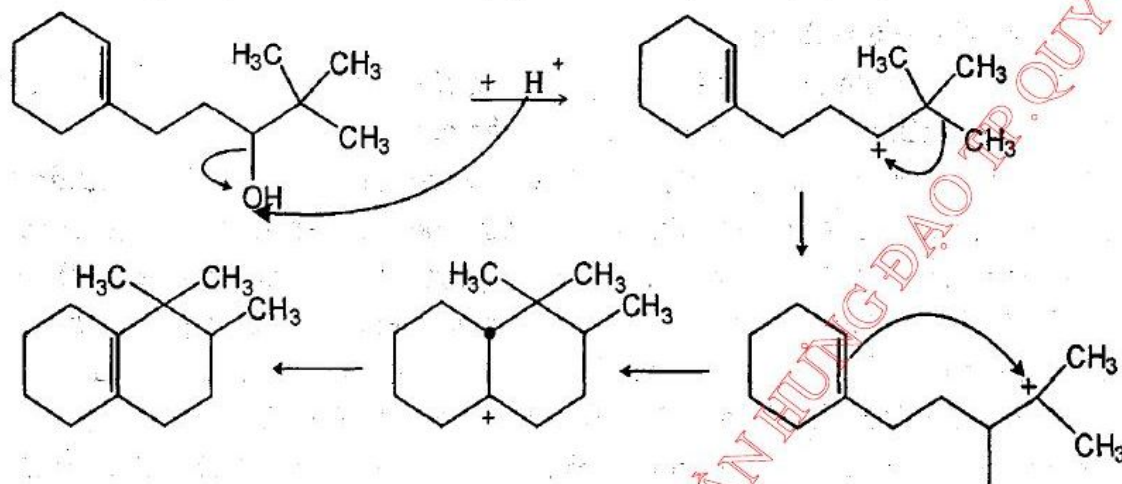


b) Ngoài sự đóng vòng còn có sự chuyển vị, vì nếu chỉ có sự đóng vòng 6 cạnh sẽ không cho được sản phẩm như yêu cầu.

Dưới xúc tác H^+ , cacbocation tạo thành có sự chuyển vị nhóm methyl để tạo thành cabocation bền bậc cao hơn.

Cacbocation tạo thành tấn công vào liên kết đôi tạo thành vòng sáu cạnh bền.

Cuối cùng là sự tách H ở cacbon bậc cao hơn tạo sản phẩm chính:



Chuyên đề 7: HIĐROCACBON THƠM

NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

1. Cấu trúc của phân tử benzen

• Năm 1865, Kekule (Đức) đề nghị công thức cấu tạo của benzen là một vòng sáu nguyên tử cacbon với ba liên kết đôi C=C liên hợp.

• Ngày nay theo cơ học lượng tử và thuyết obitan phân tử (MO): 6 nguyên tử cacbon trong benzen đều ở trạng thái lai hóa sp^2 , mỗi nguyên tử đó đã sử dụng 3 obitan lai hóa sp^2 để tạo ra 3 liên kết σ với 2 nguyên tử cacbon bên cạnh và một nguyên tử H, còn obitan thứ tư là obitan 2p có trục thẳng góc với mặt phẳng chứa các liên kết σ thì xen phủ bên với hai obitan 2p của 2 nguyên tử C bên cạnh, tạo thành obitan phân tử π , tức là liên kết π giải tỏa khắp vòng (hệ liên hợp $\pi - \pi$).

• Để biểu diễn cấu tạo vòng benzen ta có thể dùng một trong hai công thức sau:



hoặc



2. Đồng đẳng, đồng phân và danh pháp

• Khi thay thế nguyên tử H trong phân tử benzen (C_6H_6) bằng các nhóm ankyl ta được các đồng đẳng ankylbenzen có công thức chung là C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) và gọi là dãy đồng đẳng *aren*, bao gồm:



benzen



metylbenzen

(*toluen*)



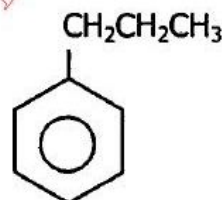
etylbenzen



propylbenzen

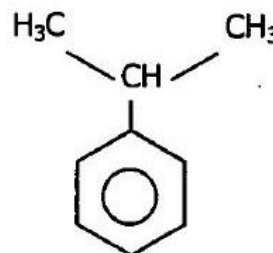
• Khi coi vòng benzen là mạch chính thì các nhóm ankyl đính với nó là mạch nhánh (còn gọi là nhóm thế). Ankylbenzen có *đồng phân mạch cacbon* và *đồng phân vị trí* tương đối các nhóm ankyl (khi trong vòng benzen có từ 2 nhóm ankyl trở lên).

Ví dụ:



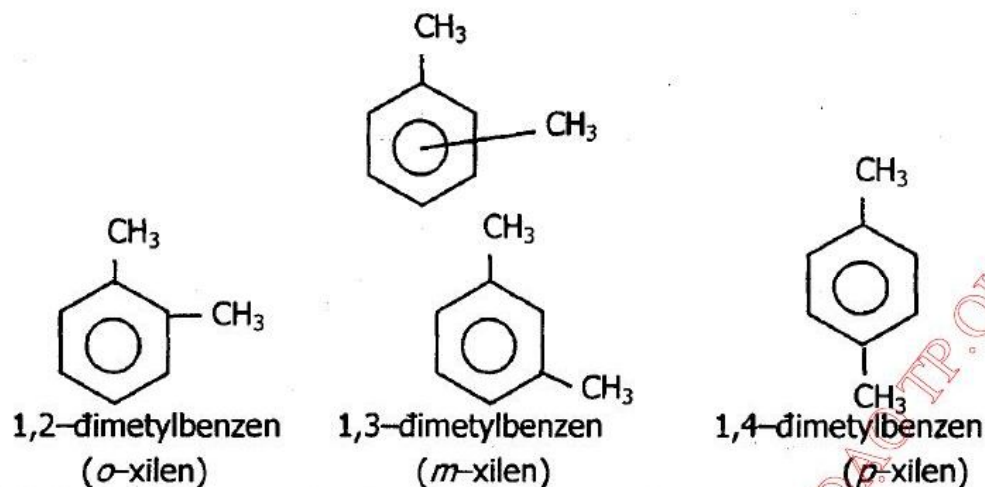
propylbenzen

và

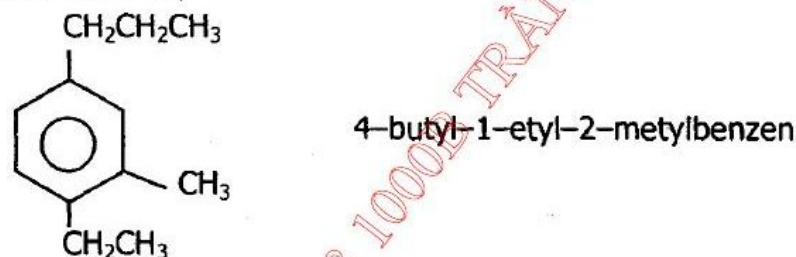


isopropylbenzen
(*cumen*)

Đimetylbenzen (xilen) có 3 đồng phân vị trí:



Chú ý: Cách đánh số trên vòng benzen theo chiều sao cho tổng các số chỉ vị trí các nhóm thế là nhỏ nhất. Nếu chỉ có hai nhóm thế thì có thể dùng các tiền tố *ortho*-, *meta*- và *para*- (hoặc viết tắt *o*-, *m*- và *p*-) thay cho 1,2-; 1,3- và 1,4-. Khi có hai nhóm hoặc nhiều nhóm thế khác nhau, tên của chúng được đọc theo thứ tự chữ cái La tinh. Ví dụ:



3. Tính thơm và phân loại hệ thơm

3.1. Khái niệm tính thơm

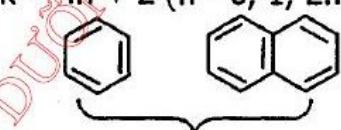
Tính thơm là tính chất của những hệ vòng không no tương đối bền về mặt nhiệt động; hệ vòng này dễ tham gia các phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng và khó bị oxi hóa; các nhóm thế trong vòng này có ảnh hưởng rõ rệt và đặc trưng đến phản ứng thế của vòng.

3.2. Phân loại hệ thơm

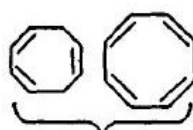
- Loại có *vòng benzen* như benzen và các đồng đẳng, biphenyl, naphtalen,...
- Loại có *vòng khác benzen* bao gồm một số anion và cation vòng (chẳng hạn cation xiclopropenyl, anion xiclopentadienyl,...), một số dị vòng (furan, piridin).

3.3. Đặc điểm cấu trúc của vòng thơm

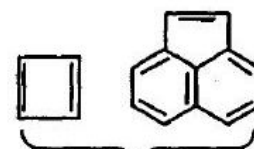
- Có vòng liên hợp khép kín và phẳng.
- Quy tắc Hucken: có số electron π hoặc p cặp đôi thỏa mãn công thức $k = 4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)



Vòng thơm (electron π bằng $4n + 2$)



Không thơm (electron π bằng $4n + 2$, không phẳng)



Kháng thơm (electron π bằng $4n$)

4. Tính chất vật lí

- Aren là những chất lỏng hoặc rắn không tan trong nước, tan trong các hidrocarbon khác và nhiều dung môi hữu cơ. Các aren lỏng đều nhẹ hơn nước.
- Hằng số vật lí của một số aren được ghi ở bảng sau:

Aren	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử	t_{nc}^0 ($^{\circ}\text{C}$)	t_s^0 ($^{\circ}\text{C}$)	D (g/cm^3 , 20°C)
benzen	C_6H_6	C_6H_6	5,5	80	0,879
toluen	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	C_7H_8	-95,0	111	0,867
etylbenzen	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	C_8H_{10}	-95,0	136	0,867
<i>o</i> -xilen	$1,2-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_8H_{10}	-25,2	144	0,880
<i>m</i> -xilen	$1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_8H_{10}	-47,9	139	0,864
<i>p</i> -xilen	$1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_8H_{10}	13,2	138	0,861
propylbenzen	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	C_9H_{12}	-99,5	159	0,862
isopropylbenzen	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$	C_9H_{12}	-96,0	152	0,862

5. Thông tin về phổ

• Trong phổ tử ngoại, benzen thể hiện 3 vân hấp thụ đặc trưng: vân B ở 254 nm có cường độ yếu, vân K ở 204 nm có cường độ mạnh hơn và vân ở 184 nm có cường độ mạnh. Cả 3 vân hấp thụ đều liên quan đến sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$. Tuy nhiên, vân 184 nm ở vùng khó đo nên ít được chú ý. Các vân hấp thụ này sẽ chuyển về phía sóng dài hơn nếu hệ liên hợp của vòng được mở rộng hơn khi vòng có các nhóm thế không no như $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$ hoặc các nhóm thế có cặp electron tự do như $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, ... trong đó vân K chuyển nhanh hơn, có khi che lấp cả vân B.

• Trong phổ hồng ngoại, các dao động của vòng xuất hiện ở vùng $1500\text{ cm}^{-1} \div 1600\text{ cm}^{-1}$, dao động hóa trị của liên kết $=\text{C}-\text{H}$ xuất hiện ở khoảng trên 3000 cm^{-1} và một số vân khác.

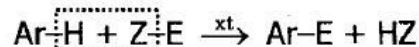
• Trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân, độ chuyển dịch hóa học (δ) của proton là 7,27 ppm, còn của ^{13}C là 128,5 ppm. Các giá trị của δ này có sự thay đổi khi trong vòng benzen có nhóm thế. Hằng số tương tác spin-spin ($J_{\text{H}_i\text{H}_j}$) giữa các nguyên tử H trong vòng rất được quan tâm. Trong khi $J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 5 \div 8\text{ Hz}$ thì $J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1 \div 3\text{ Hz}$ và $J_{\text{H}_1\text{H}_4} = 0 \div 1\text{ Hz}$.

6. Tính chất hóa học

Phản ứng đặc trưng của benzen và các đồng đẳng là phản ứng thế electrophin vào nhân thơm (S_{EAr}). Ngoài ra còn có phản ứng cộng và oxi hóa ở điều kiện khó khăn hơn. Với các đồng đẳng của benzen (ankyl benzen) còn có phản ứng thế gốc và phản ứng oxi hóa.

6.1. Phản ứng thế electrophin vào nhân thơm (S_EAr)

a) Cơ chế phản ứng



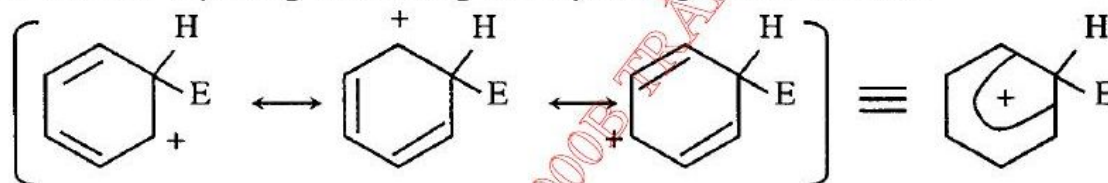
Trong đó: Ar là gốc thơm (aren)

Z-E có thể là Br-Br (có xúc tác), HO-NO₂, HO-SO₃H, HO-R, Cl-R, ...

Nhờ có chất xúc tác thích hợp, tác nhân phản ứng Z-E cho ta ion E⁺ (tác nhân electrophin), ion này tấn công vào vòng benzen ở chỗ nào giàu mật độ electron hơn, theo sơ đồ sau:

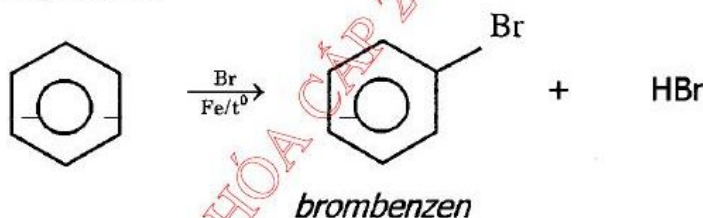


Cơ chế này gồm hai giai đoạn: giai đoạn (1) xảy ra chậm còn giai đoạn (2) xảy ra nhanh chóng. Các cấu tạo giới hạn của phức σ (ion benzon) trên có thể được biểu diễn bởi một công thức chung đã được đơn giản hóa như sau:

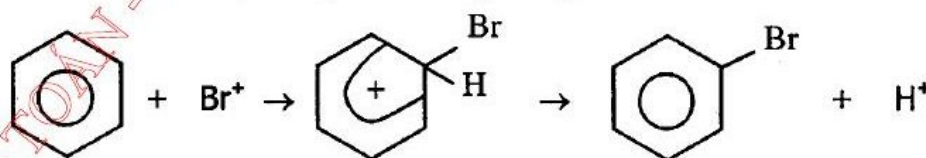
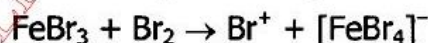
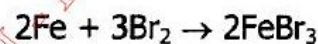


b) Một số phản ứng S_EAr thường gặp

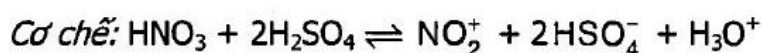
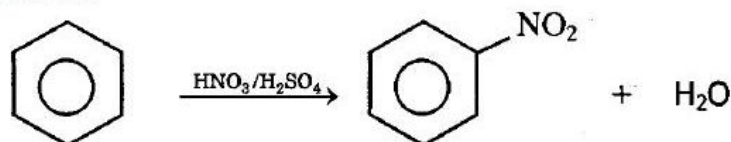
• Halogen hóa



Cơ chế:

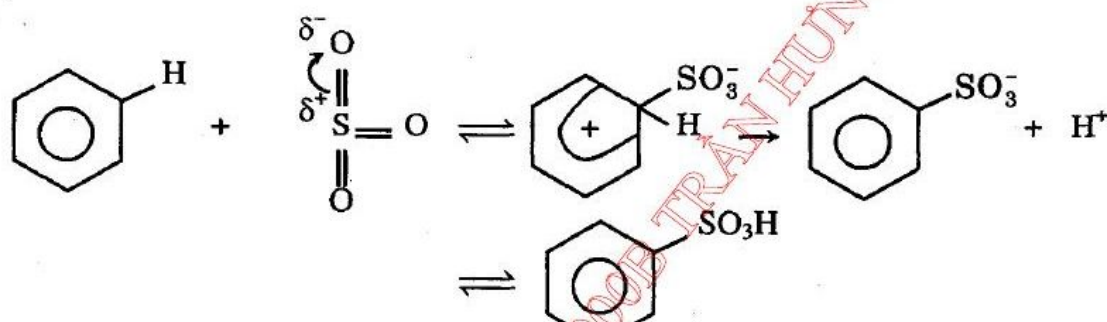
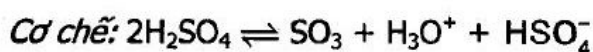
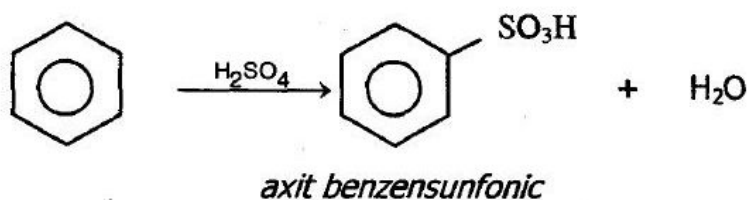


• Nitro hóa

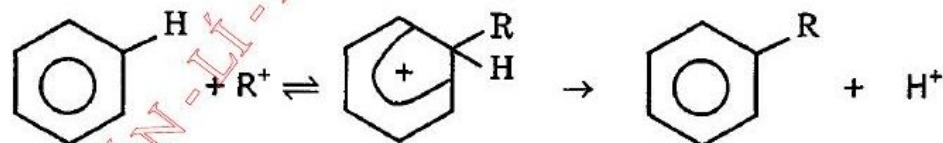
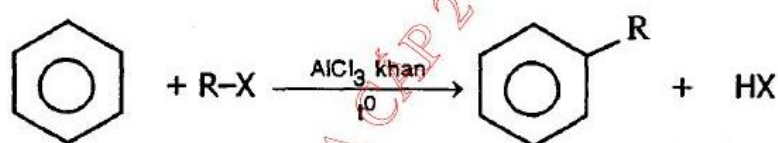




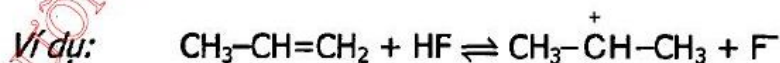
• *Sunfo hóa*



• *Ankyl hóa (phản ứng Friedel – Crafts)*

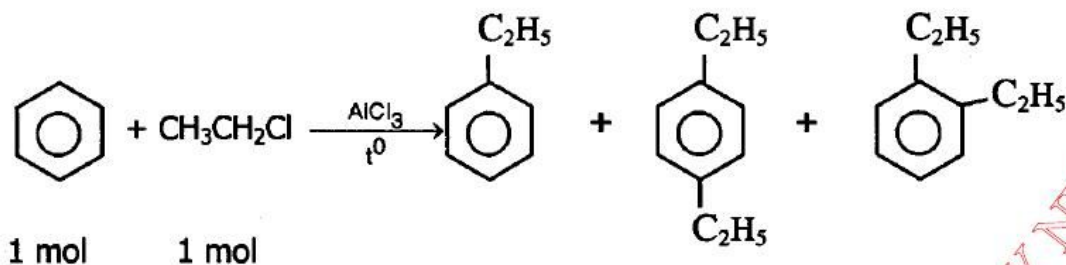


Những tác nhân bất kì nào có khả năng tạo ion cacboni đều có thể ankyl hóa benzen, chẳng hạn: anken, ancol, ... Proton hóa anken bằng HF ta được ion cacboni.



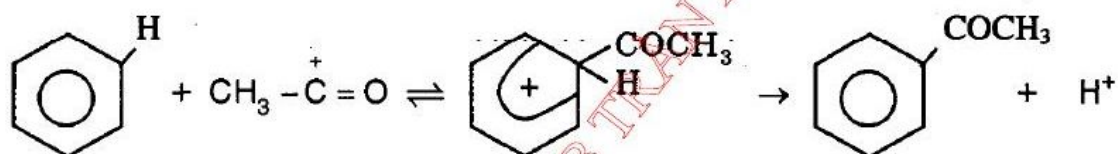
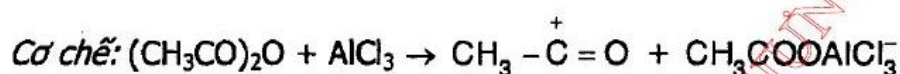
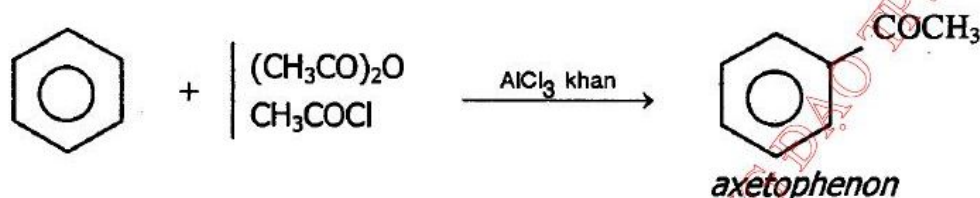
Phản ứng ankyl hóa có nhược điểm: ion cacboni dễ bị đồng phân hóa thành ion bền hơn (do chuyển vị) nên thu được hỗn hợp sản phẩm.

Mặt khác, phản ứng thường không dừng lại ở bước thế một lần vì ankylbenzen tạo thành hoạt động hơn benzen chưa thế. Vì vậy, ta cũng được hỗn hợp các sản phẩm thế 1, 2 hoặc nhiều lần. Ví dụ, phản ứng etyl hóa benzen:



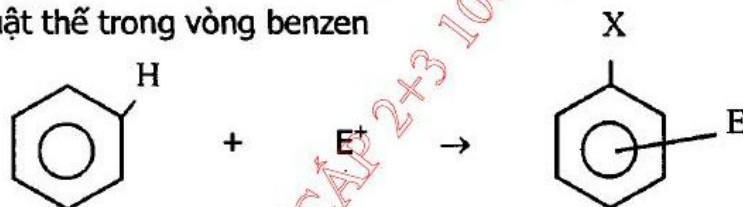
Để không chế phản ứng thế một lần thường phải dùng dư benzen

- *Axyl hóa (phản ứng Friedel – Crafts)*



Ưu điểm: Phản ứng chỉ cho sản phẩm thế một lần.

c) Quy luật thế trong vòng benzen



X đóng vai trò định hướng nhóm E^+ thế vào vị trí *ortho*, *meta* hay *para*.

- Nếu X là nhóm thế loại 1 (có hiệu ứng +I hoặc +C) như CH_3 , C_2H_5 , OH , NH_2 , OR , NR_2 , ... thì phản ứng $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ xảy ra dễ dàng hơn so với benzen và sẽ định hướng E^+ vào vị trí *ortho* hay *para*. Người ta nói nhóm thế loại 1 là nhóm làm *hoạt hóa vòng benzen*.

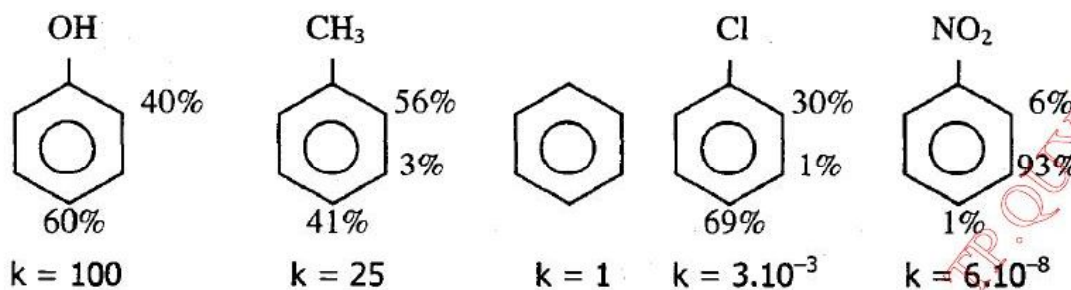
- Nếu X là nhóm thế loại 2 (có hiệu ứng -I hoặc -C) như NO_2 , CHO , COOH , COR , SO_3H , ... thì phản ứng $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ xảy ra khó khăn hơn so với benzen và sẽ định hướng E^+ vào vị trí *meta*. Người ta nói nhóm thế loại 2 là nhóm làm *phản hoạt hóa vòng benzen*.

Giải thích: Các nhóm có hiệu ứng +I, +C làm giàu mật độ electron ở vòng benzen, đặc biệt tại các vị trí *ortho* và *para*. Các nhóm có hiệu ứng -I, -C làm nghèo mật độ electron ở vòng benzen và chỉ còn lại ở vị trí *meta*, mật độ electron có lớn hơn một ít nên được ưu tiên thế vào đó.

Chú ý: Nếu X là halogen thì tuy là nhóm làm phản hoạt hóa vòng benzen nhưng lại định hướng E^+ vào vị trí *ortho* hay *para*.

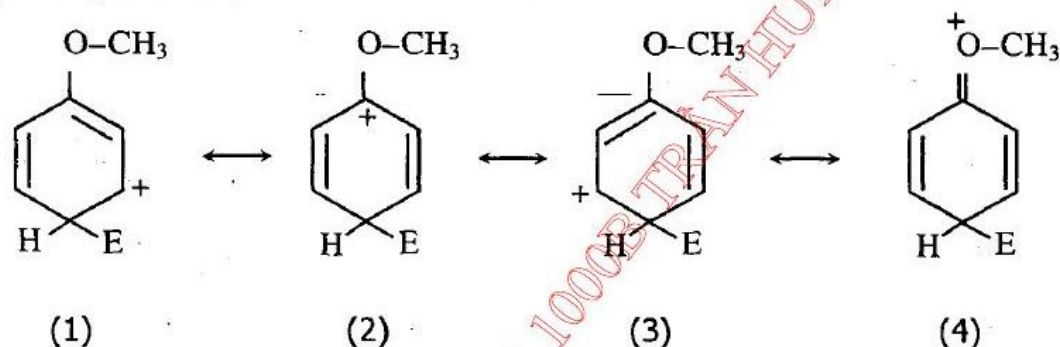
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Nếu coi tốc độ phản ứng k của benzen là 1 đơn vị thì tốc độ phản ứng và tỉ lệ % sản phẩm nitro hóa ở các vị trí khác nhau của một số hợp chất thơm như sau:



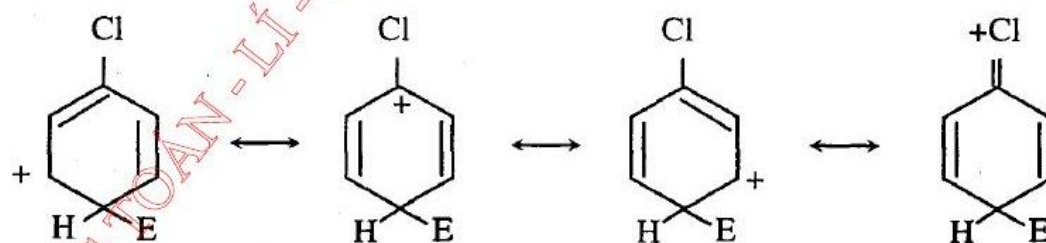
Người ta có thể giải thích quy luật thể dựa vào ảnh hưởng của nhóm thế X đến độ bền của sản phẩm trung gian (phức σ) trong phản ứng.

Ví dụ, anizol tham gia phản ứng thế electrophin tạo phức σ với các cấu trúc cộng hưởng như sau:



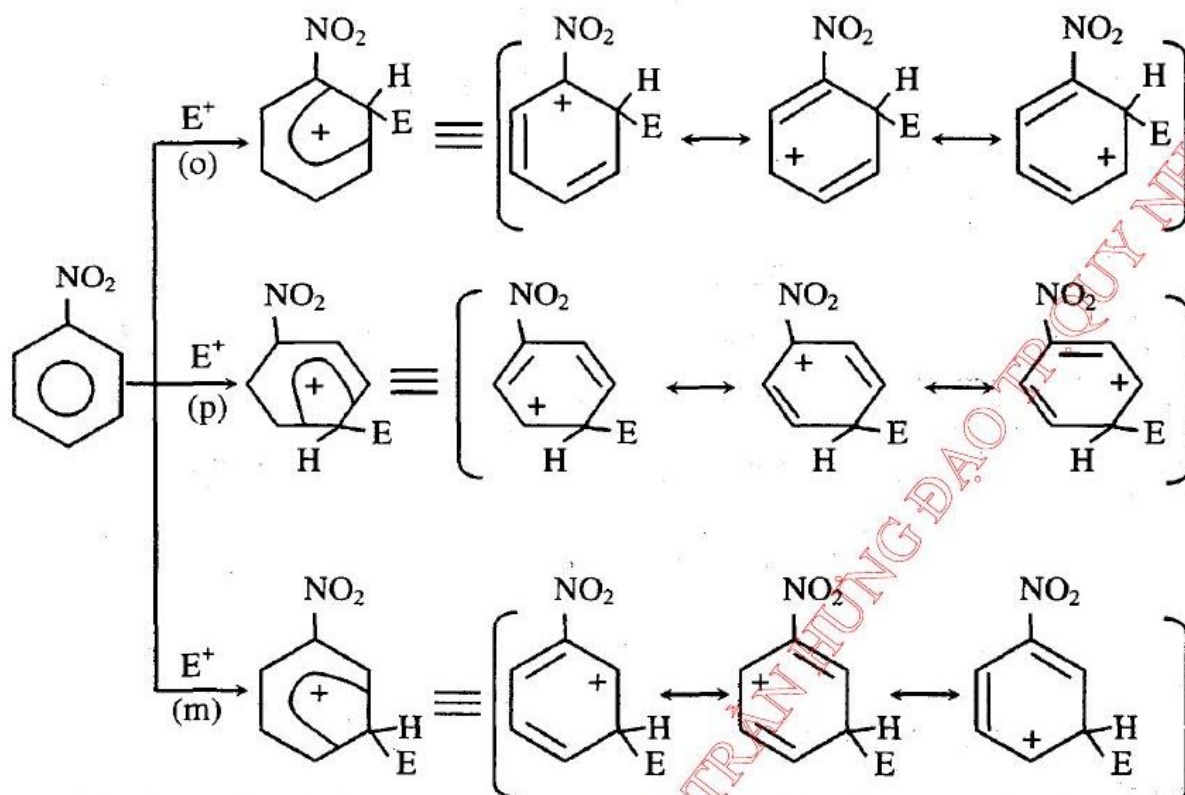
Nhóm metoxi ($-\text{OCH}_3$) thể hiện hiệu ứng đối lập, hiệu ứng $-I$ và $+C$ nhưng $+C$ lớn hơn $-I$ rất nhiều, do đó nó giải tỏa điện tích dương trong vòng benzen và làm ổn định các cấu trúc đó, đặc biệt cấu trúc (4) rất bền vì các nguyên tử cacbon đều chứa 8 electron ở ngoài cùng.

Đối với clobenzen, các cấu trúc cộng hưởng của phức σ của nó có thể biểu diễn như sau:

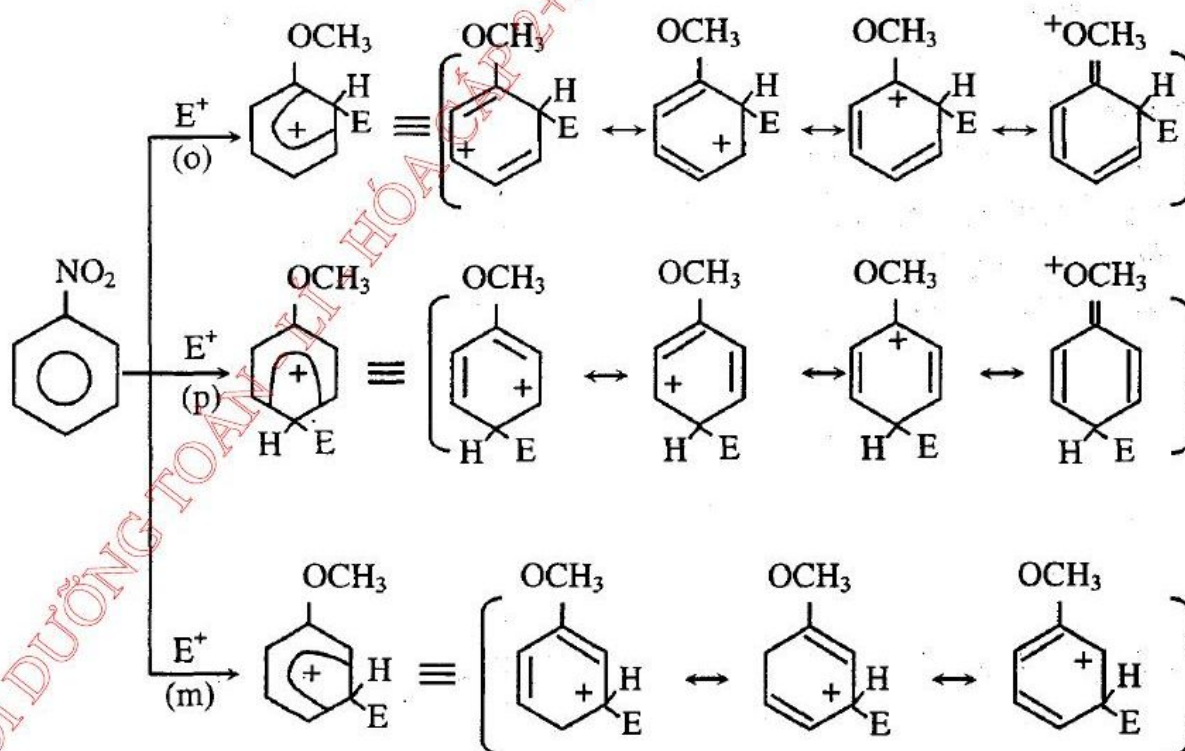


Bản thân clo trong clobenzen thể hiện hai hiệu ứng đối lập $-I$ và $+C$ khác với nhóm metoxi, ở đây $-I > +C$, như vậy nguyên tử clo làm giảm mật độ electron trong vòng hơn, nghĩa là làm cho phức không ổn định.

Nếu nhóm nitro định hướng o, p thì nó sẽ gây điện tích dương ngay ở cacbon mà nó liên kết, điều đó rất không thuận lợi. Sự định hướng m là ưu thế không phải vì nó được hoạt hóa mà chính nó phản hoạt hóa kém hơn ở vị trí o, p .



Nhóm hoạt động hóa như nhóm metoxi (OCH_3) sẽ làm ổn định điện tích dương xuất hiện trong phức hoạt động khi điện tích ở trong nguyên tử carbon mang nhóm metoxi. Cấu trúc như thế chỉ có khả năng tấn công vị trí *o*, *p*. Những nhóm thế khác chuyển đôi electron của mình về phía vòng thơm cũng sẽ định hướng *o*, *p*.



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

d) Tỷ lệ giữa hai sản phẩm đồng phân *ortho* và *para* khi có nhóm định hướng *ortho* – *para*

Khi khảo sát hướng thế trong phản ứng thế electrophin, một vấn đề được đặt ra là đối với nhóm định hướng *ortho* – *para*, mỗi vòng có hai vị trí *ortho* và một vị trí *para*, song tỷ lệ hai sản phẩm *ortho/para* lại không bằng 2/1 mà nhỏ hơn nhiều và thường là nhỏ hơn 1.

Tỷ lệ mol sản phẩm *o/p* trong phản ứng thế S_EAr hợp chất thơm C_6H_5-R :

Phản ứng \ R	CH_3	CH_2CH_3	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$	Cl	Br
Nitro hóa	1,57	0,93	0,48	0,22	0,43	0,59
Brom hóa	0,69	0,22	0,12	–	0,10	0,20
Sunfo hóa	0,50	–	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0

Nguyên nhân làm giảm tỷ lệ *o/p* so với tỷ lệ hình thức 2/1 có thể là do các yếu tố sau:

- Hiệu ứng không gian loại I: nhóm thế R càng cồng kềnh càng cản trở sự tiến công của tác nhân E^+ vào vị trí *ortho* (mà không ảnh hưởng đến vị trí *para*) và làm tăng E_a của giai đoạn tạo thành phức σ tương ứng. Hiệu ứng không gian cũng có thể gây ra bởi các tác nhân phản ứng E^+ .

- Hiệu ứng $-I$ của nhóm thế R hút electron: khi R là halogen có hiệu ứng $-I$ càng mạnh thì vị trí *ortho* càng bị phản hoạt hóa nhiều hơn vị trí *para* (vì R ở gần vị trí *ortho* hơn *para*), chẳng hạn so sánh các trường hợp clobenzen và brombenzen.

- Nhiệt độ: Khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tạo ra sản phẩm *ortho* sẽ tăng nhanh hơn phản ứng tạo ra sản phẩm *para* vì $E_a(\text{ortho}) > E_a(\text{para})$. Vì vậy tỷ lệ *o/p* tăng theo nhiệt độ.

Ngoài ra tỷ lệ *o/p* còn phụ thuộc vào dung môi, chất xúc tác...

e) Ảnh hưởng của nhóm thế đến hướng và khả năng phản ứng thế electrophin

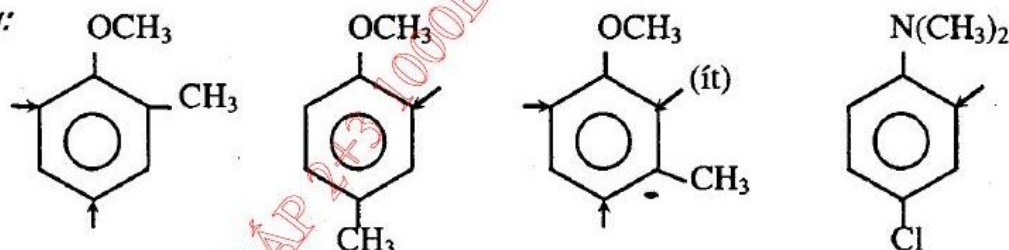
Hiệu ứng tốc độ	Nhóm thế	Hiệu ứng định hướng
Hoạt động rất mạnh	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ - N H_2 \text{ (amin)} \\ \cdot\cdot \\ - N H R \text{ (ankylamin)} \\ \cdot\cdot \\ - N R_2 \text{ (điankylamin)} \\ \cdot\cdot \\ - O H \text{ (hiđroxyl)} \\ \cdot\cdot \end{array}$	Định hướng <i>ortho, para</i> (rất mạnh)
Hoạt động mạnh	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ - N H C O R \text{ (axylamin)} \\ \cdot\cdot \\ - O R \text{ (ankoxi)} \\ \cdot\cdot \end{array}$	Định hướng <i>ortho, para</i> (mạnh)

	$\ddot{\text{O}}$ $\text{-- O--COR (axyloxi)}$ $\ddot{\text{O}}$	
Hoạt động	– R (ankyl)	Định hướng <i>ortho, para</i> (yếu)
Đối chứng	– H	
Thụ động (phản hoạt hóa)	– X (halogen)	Định hướng <i>ortho, para</i> (yếu)
Thụ động hơn	– CHO (fomyl) – COR (axyl) – COOH (axit cacboxylic) – COOR (este) – COCl (axyl clorua) – C≡N (xiano) – SO ₃ H (axit sunfomic)	Định hướng <i>meta</i> (mạnh)
Rất thụ động	– CF ₃ (triflometyl) – NO ₂ (nitro)	Định hướng <i>meta</i> (rất mạnh)

f) Quy luật thế với hợp chất hai lần thế của benzen C₆H₄XY

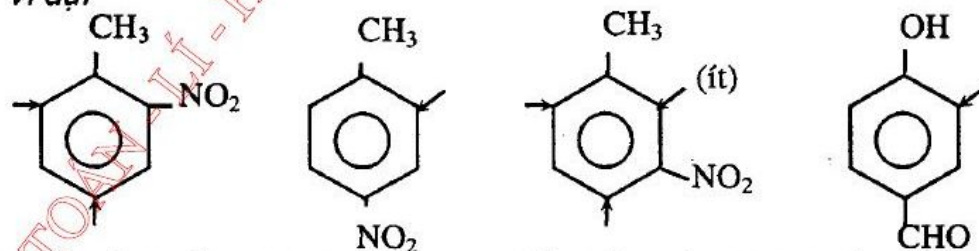
• Khi X và Y đều định hướng *ortho, para* thì nhóm nào định hướng mạnh hơn sẽ quyết định hướng ưu tiên cho nhóm thế mới.

Ví dụ:



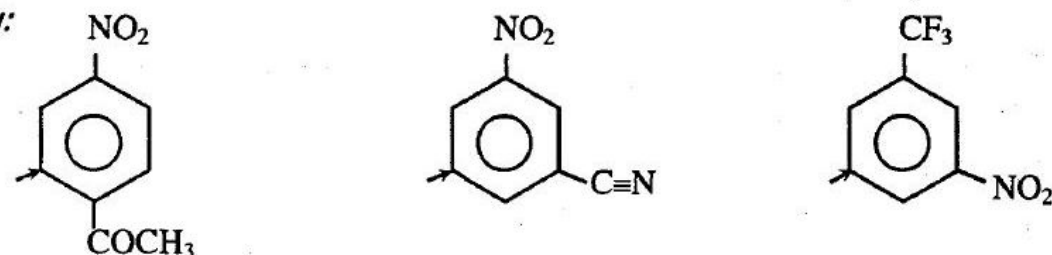
• Khi X định hướng *ortho, para* còn Y định hướng *meta* thì nhóm X sẽ quyết định hướng của phản ứng thế.

Ví dụ:



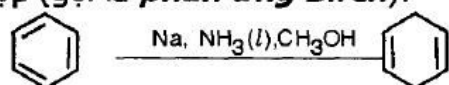
• Khi X và Y đều định hướng *meta* thì nhóm nào định hướng mạnh hơn sẽ quyết định hướng ưu tiên.

Ví dụ:



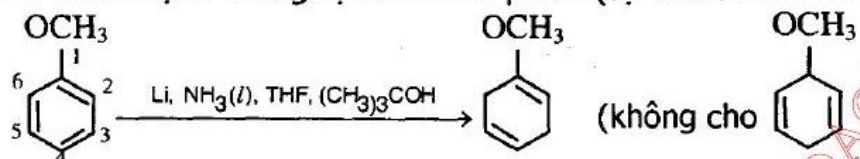
WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCOUYNHON

- Khử bằng kim loại kiềm (Na, K, Li) trong NH_3 lỏng thường có mặt ancol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) thu được sản phẩm cộng 1,4 tạo ra xiclohexadien không liên hợp (gọi là **phản ứng Birch**):



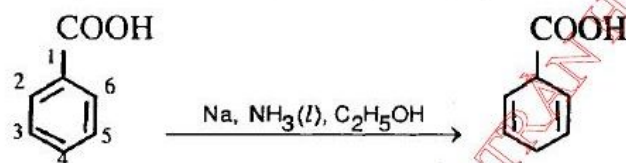
xiclohexa-1,4-đien

- Nếu có nhóm đẩy electron trong vòng benzen, làm cho khả năng phản ứng giảm → chiếm vị trí không bị khử ở sản phẩm (sự khử sẽ diễn ra ở vị trí 2,5):

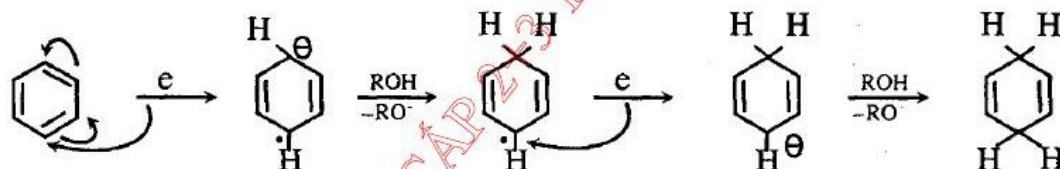
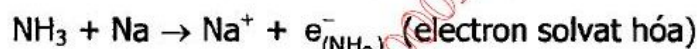


1-metoxi xiclohexa-1,4-đien

- Nếu có nhóm hút electron, làm tăng khả năng phản ứng → chiếm vị trí bị khử trong sản phẩm (sự khử sẽ xảy ra ở vị trí 1,4):

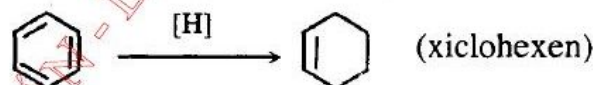


Kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng Birch xảy ra theo cơ chế anion gốc:



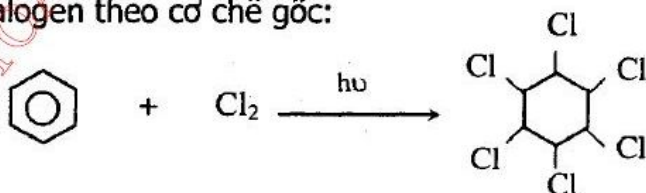
Các nhóm thế góp phần làm ổn định ion gốc nên sự khử được định hướng vào vị trí bị khử (1,4) hoặc vị trí không bị khử (2,5) như trên.

- Chú ý:
- Anken không có phản ứng Birch
 - Nếu dùng chất khử Li, Ca/ amin ta có



(xiclohexen)

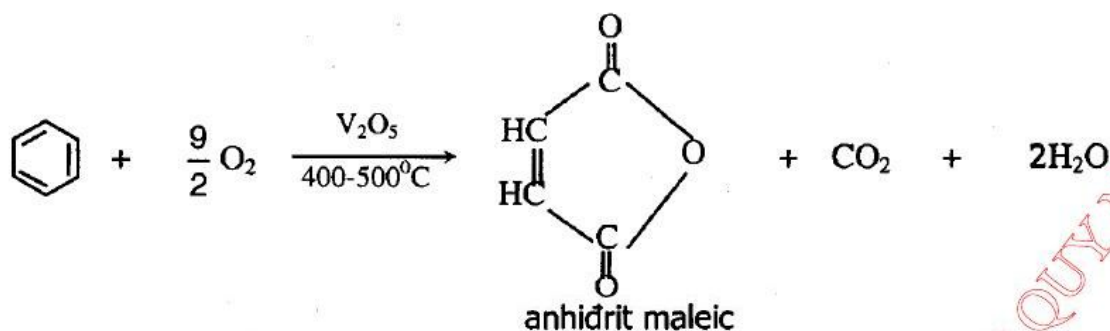
- Cộng halogen theo cơ chế gốc:



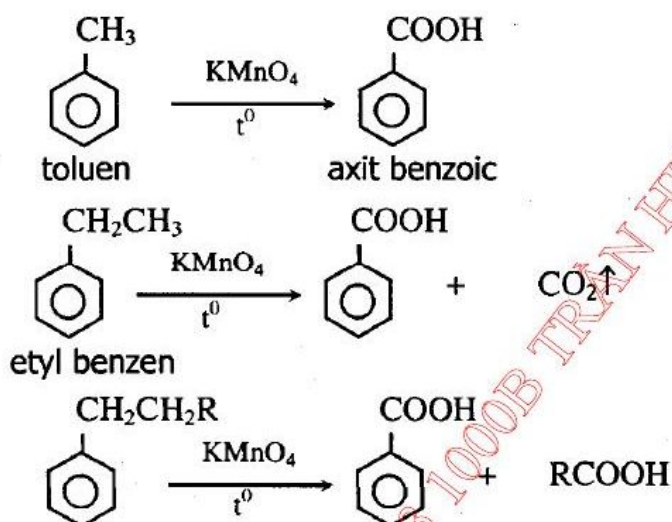
hexacloxiclohexan (HCH, 666)

6.3. Phản ứng oxi hóa

- Benzen bền với các tác nhân oxi hóa như KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nhưng có thể bị oxi hóa với O_2 có mặt xúc tác V_2O_5 ở nhiệt độ cao:

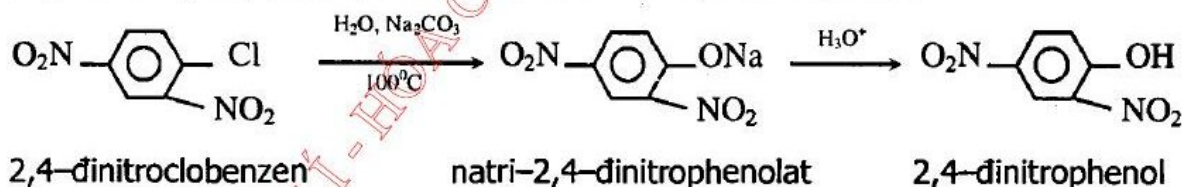


- Các đồng đẳng của benzen dễ bị oxi hóa ở mạch nhánh bởi dung dịch KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong axit sunfuric đun nóng cho axit benzoic:



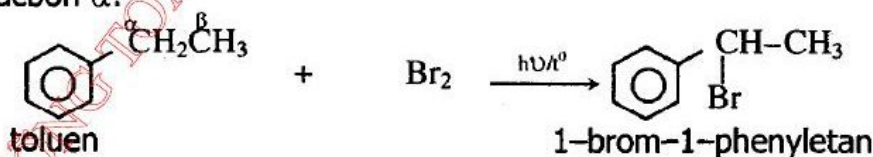
6.4. Phản ứng thế nucleophin

Phản ứng thế nucleophin xảy ra ở vòng benzen có nhóm thế hút electron mạnh như $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$. Ví dụ thủy phân 2,4-đinitroclobenzen cho 2,4-đinitrophenol:

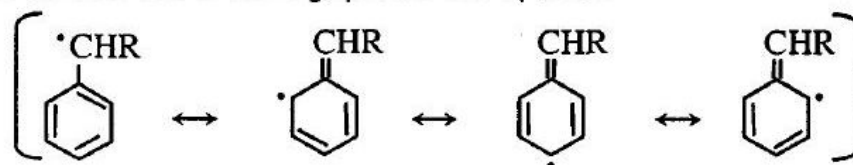


6.5. Phản ứng halogen hóa mạch nhánh

Ankylbenzen phản ứng với Cl_2 , Br_2 khi có mặt ánh sáng hoặc nhiệt độ ở nguyên tử carbon α :

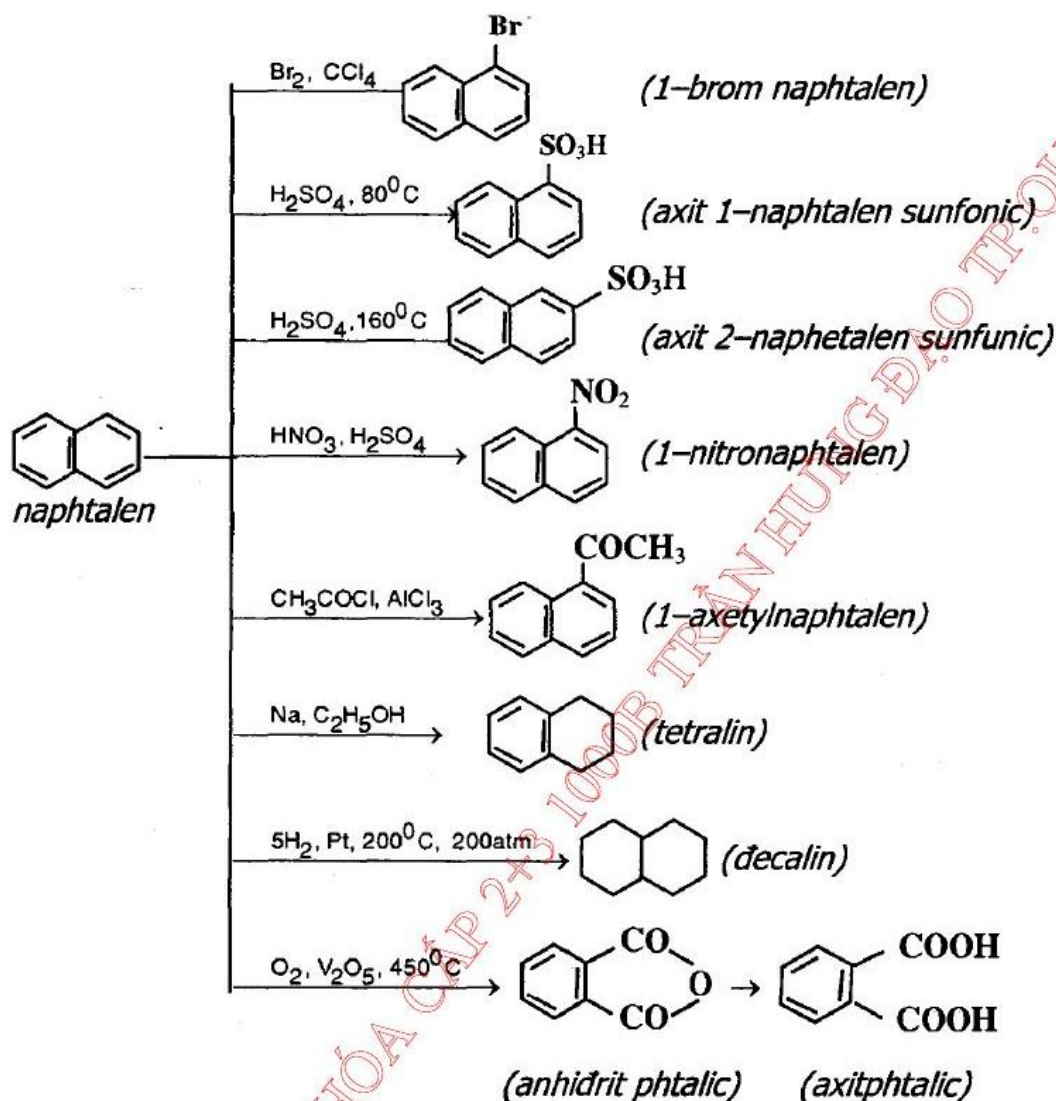


Phản ứng chạy theo cơ chế gốc và gốc benzylic được bền vững hóa do sự cộng hưởng nên ưu tiên thế H của nguyên tử C ở vị trí α :



$C_6H_5CH_2Cl$ (benzyl clorua) được điều chế qua phản ứng clo hóa ở $130-140^\circ C$ có mặt ánh sáng tử ngoại.

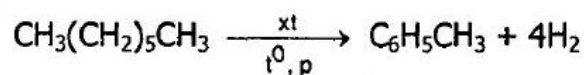
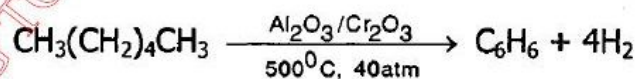
7. Một số phản ứng của naphtalen



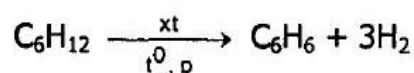
8. Điều chế benzen và aren

8.1. Trong công nghiệp một lượng lớn benzen, toluen và naphtalen thu được từ quá trình chưng cất nhựa than đá và từ quá trình rifominh dầu mỏ.

8.2. Điều chế benzen và toluen bằng phản ứng dehidro hóa đóng vòng hexan và heptan:

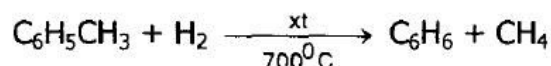


8.3. Dehidro xiclohexan hoặc metyl xiclohexan

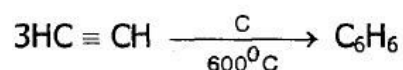


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

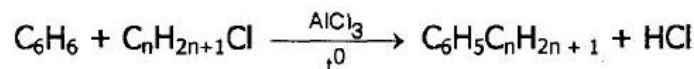
8.4. Có thể chuyển toluen thành benzen theo phản ứng sau



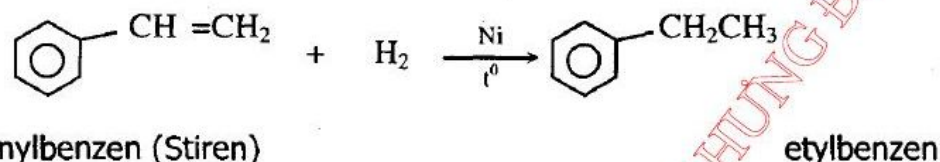
8.5. Trime hóa axetilen để thu benzen



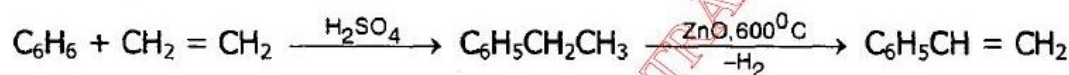
8.6. Ankyt hóa benzen điều chế các đồng đẳng



8.7. Cộng hidro vào mạch nhánh không no của hợp chất chứa vòng benzen:



8.8. Stiren được điều chế từ benzen theo sơ đồ:



9. Nguồn hidrocarbon thiên nhiên

9.1. Dầu mỏ

- Dầu mỏ là một hỗn hợp lỏng, sánh, màu nâu đen, có mùi đặc trưng, nhẹ hơn nước và không tan trong nước.

- Dầu mỏ được khai thác từ các mỏ dầu dưới lòng đất (trong lục địa cũng như ngoài thềm lục địa).

- Dầu mỏ là hỗn hợp phức tạp của hidrocarbon và khoảng 1% các chất khác: các chất chứa oxi như axit cacboxylic, phenol, các chất chứa lưu huỳnh như thioancol, các chất chứa nitơ như quinolin và piridin. Phân tử khối của các hidrocarbon dao động từ 16 đến 1800u.

- Thành phần dầu mỏ từng nơi rất khác nhau. Căn cứ vào thành phần chính, người ta có thể chia ra 4 loại dầu mỏ sau:

- Dầu mỏ parafin, thành phần chính của các ankan tới C_{30} với nhiều đồng phân khác nhau.

- Dầu mỏ naphten, thành phần chính là các hidrocarbon mạch vòng loại xiclopentan và xiclohexan.

- Dầu mỏ thơm, loại này giàu hidrocarbon thơm như benzen, toluen, các đồng đẳng khác và các loại vòng thơm ngưng tụ như naphtalen, phenantren.

- Dầu mỏ nhựa đường, loại này chứa nhiều dẫn xuất chứa oxi, lưu huỳnh, khi chưng cất làm tăng thành phần nhựa hóa. Các axit hữu cơ tìm thấy có các axit béo, axit vòng no.

- Dầu khai thác từ mỏ lên gọi là dầu thô. Dầu thô sau khi sơ chế loại bỏ nước, muối, được chưng cất ở áp suất thường trong các tháp chưng cất phân đoạn liên

tục cao vài chục mét. Nhờ vậy, người ta tách được những phân đoạn dầu có nhiệt độ sôi khác nhau:

– Phân đoạn sôi ở nhiệt độ $< 180^{\circ}\text{C}$ → phân đoạn *khí và xăng* (từ $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$) → chưng cất ở áp suất cao, tách phân đoạn $\text{C}_1 - \text{C}_2$, $\text{C}_3 - \text{C}_4$ dùng làm *nhiên liệu khí* hoặc *khí hóa lỏng* hoặc dẫn sang nhà máy sản xuất hóa chất, phân đoạn lỏng $\text{C}_5 - \text{C}_6$ gọi là *ete dầu hỏa* được dùng làm dung môi hoặc nguyên liệu cho nhà máy hóa chất, phân đoạn $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ là *xăng*, nhưng thường có chất lượng thấp phải chế hóa bằng phương pháp rifominh.

– Phân đoạn sôi ở $170 - 270^{\circ}\text{C}$ → phân đoạn *dầu hỏa* (từ $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$) → Tách tạp chất chứa lưu huỳnh, dùng làm nhiên liệu phản lực, nhiên liệu thấp sáng, đun nấu, ...

– Phân đoạn sôi ở $250 - 350^{\circ}\text{C}$ → phân đoạn *dầu diesel* (từ $\text{C}_{16} - \text{C}_{21}$) → Tách tạp chất chứa lưu huỳnh, dùng làm nhiên liệu cho động cơ diesel.

– Phân đoạn sôi ở $350 - 400^{\circ}\text{C}$ → phân đoạn *dầu nhờn* (từ $\text{C}_{21} - \text{C}_{30}$) → sản xuất dầu nhờn, làm nguyên liệu cho crackinh.

– Phân đoạn sôi $> 400^{\circ}\text{C}$ → phân đoạn *cặn mazut* ($> \text{C}_{30}$) → chưng cất ở áp suất thấp lấy nguyên liệu cho crackinh, dầu nhờn, parafin, nhựa rải đường.

Quá trình chưng cất dầu mỏ để tách lấy các sản phẩm như trình bày ở trên được gọi là “lọc dầu”.

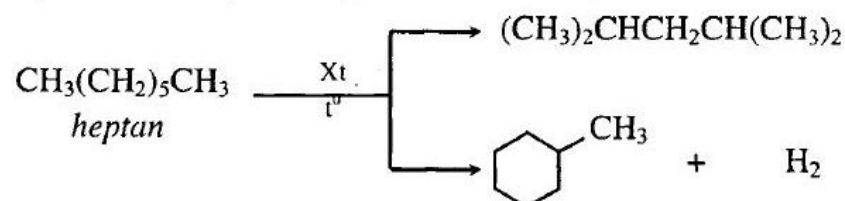
• Để đánh giá chất lượng xăng làm nhiên liệu, sử dụng *chỉ số octan* với quy ước như sau: 2,2,4-trimetylpentan (thường gọi là isooctan) có khả năng chống kích nổ rất tốt, được coi là có chỉ số octan bằng 100; heptan có khả năng chống kích nổ kém nhất được coi là có chỉ số octan bằng 0. Một mẫu xăng nếu có khả năng chống kích nổ tương đương với a% isooctan và (100-a)% heptan về thể tích thì được coi là có chỉ số octan bằng a. Chỉ số octan của xăng ô tô khoảng 85–95, còn của máy bay phải là 100.

• Thực nghiệm cho thấy chỉ số octan của hidrocarbon giảm theo trật tự sau:

Aren > anken có nhánh > ankan có nhánh > xicloankan có nhánh > anken không nhánh > xicloankan không nhánh > ankan không nhánh.

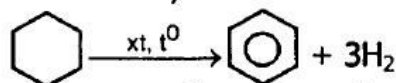
• Xăng thu được từ chưng cất dầu mỏ chủ yếu là những ankan không nhánh nên có chỉ số octan thấp. Để tăng chỉ số octan người ta dùng *phương pháp rifominh*: Dùng xúc tác và nhiệt biến đổi cấu trúc của hidrocarbon từ không phân nhánh thành phân nhánh, từ không thơm thành thơm. Trong quá trình rifominh xảy ra 3 loại phản ứng chủ yếu sau:

– Chuyển ankan mạch thẳng thành ankan mạch nhánh và xicloankan:

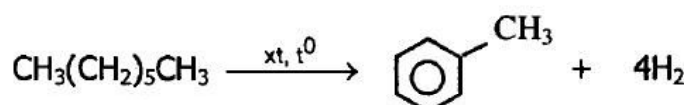


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

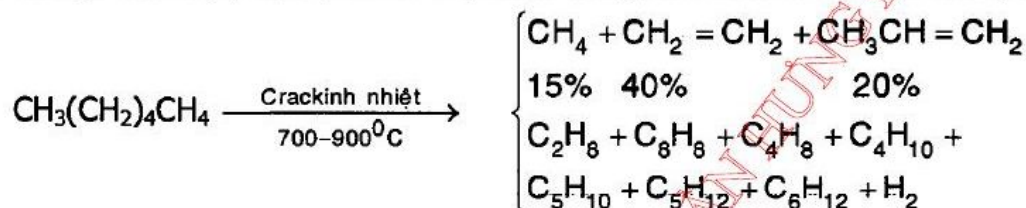
– Tách hidro chuyển xicloankan thành aren:



– Tách hidro chuyển ankan thành aren:



• Ngoài phương pháp rifominh, trong chế hóa dầu mỏ người ta còn dùng **phương pháp crackinh**: là quá trình bẻ gãy phân tử hidrocarbon mạch dài thành các phân tử hidrocarbon mạch ngắn hơn nhờ tác dụng của nhiệt (Crackinh nhiệt) hoặc của xúc tác và nhiệt (Crackinh xúc tác). **Crackinh nhiệt** thực hiện ở nhiệt độ trên 700–900°C chủ yếu nhằm tạo ra eten, propen, buten và penten dùng làm monome để sản xuất polime:



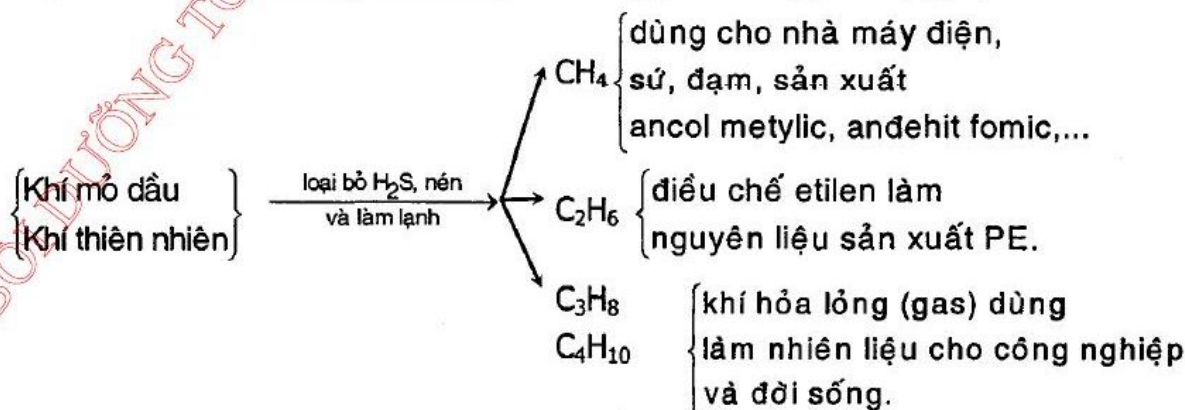
Crackinh xúc tác chủ yếu nhằm chuyển hidrocarbon mạch dài của các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thành xăng nhiên liệu.

9.2. Khí mỏ dầu và khí thiên nhiên

• Khí mỏ dầu còn gọi là **khí đồng hành**. Khí mỏ dầu có trong các mỏ dầu. Khí thiên nhiên là khí chứa trong các mỏ khí riêng biệt.

• Thành phần của khí mỏ dầu và khí thiên nhiên ở các mỏ khác nhau dao động như số liệu sau:

Các hợp phần	Khoảng % thể tích	
	Khí mỏ dầu	Khí thiên nhiên
Metan	50 – 70	70 – 95
Etan	~ 20	2 – 8
Propan	~ 11	~ 2
Butan	~ 4	~ 1
Pentan (khí)	~ 2	~ 1
N ₂ , H ₂ , H ₂ S, He, CO ₂ , ...	~ 12	4 – 20



9.3. Than mỏ

• Trong các loại than mỏ (than gầy, than béo, than bùn, ...) hiện nay chỉ có than béo (than mỡ) được dùng để chế than cốc và cung cấp một lượng nhỏ hiđrocacbon.

• Cấu trúc than béo thu được:

- Khí lò cốc: 65% H_2 , 35% CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_6 , N_2 , ... dùng làm nhiên liệu.
- Lớp nước và NH_3 : dùng làm phân đạm.
- Lớp nhựa: gọi là nhựa than đá.
- Than cốc: dùng cho luyện kim.

• Nhựa than đá đem chưng cất sẽ thu được các hiđrocacbon thơm, dị vòng thơm và các dẫn xuất của chúng.

B. BÀI TẬP NÂNG CAO

1. Những hợp chất nào sau đây có thể và không thể chứa vòng benzen? Giải thích.

- a) $C_8H_6Cl_2$ b) $C_{10}H_{16}$ c) $C_9H_{14}BrCl$ d) $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$.

2. Hãy nêu và giải thích hiện tượng xảy ra trong thí nghiệm sau:

- a) Cho benzen vào ống nghiệm chứa nước brom, lắc kĩ rồi để yên.
- b) Cho brom lỏng vào ống nghiệm chứa benzen, lắc rồi để yên.
- c) Cho thêm bột sắt vào ống nghiệm ở thí nghiệm b) rồi đun nhẹ.

3. Toluên và benzen phản ứng được với chất nào sau đây:

- a) dung dịch brom trong CCl_4 .
- b) dung dịch kali pemanganat, đun nóng.
- c) hiđro có xúc tác Ni, đun nóng.
- d) brom có bột sắt, đun nóng.

Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

4. Trình bày phương pháp phân biệt 3 lọ hóa chất không nhãn chứa

- a) benzen, xiclohexan và xiclohexen.
- b) benzen, hex-1-en và toluen.

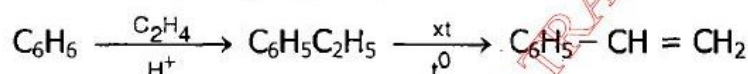
5. Hiđrocacbon X là chất lỏng có tỉ khối hơi so với không khí bằng 3,17. Đốt cháy hoàn toàn X thu được CO_2 có khối lượng bằng 4,28 lần khối lượng H_2O . Ở nhiệt độ thường, X không làm mất màu dung dịch brom. Khi đun nóng, X làm mất màu dung dịch $KMnO_4$.

- a) Xác định công thức phân tử và công thức cấu tạo của X.
- b) Viết phương trình hóa học của phản ứng giữa X và H_2 (xúc tác Ni, t^0), với brom (có mặt Fe), với hỗn hợp dư HNO_3 và H_2SO_4 đậm đặc.

6. Cho benzen tác dụng với lượng dư HNO_3 đặc có xúc tác H_2SO_4 đặc để điều chế nitrobenzen. Tính khối lượng nitrobenzen thu được khi dùng 1,00 tấn benzen với hiệu suất 78,0%.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

7. Dùng công thức cấu tạo viết phương trình hóa học của stiren với
- H_2O (xúc tác H_2SO_4)
 - HBr
 - H_2 (theo tỉ lệ số mol 1 : 1, xúc tác Ni).
8. Khi tách hiđro của 66,25 kg etylbenzen thu được 52,00 kg stiren. Tiến hành phản ứng trùng hợp toàn bộ lượng stiren này thu được hỗn hợp A gồm polistiren và phần stiren chưa tham gia phản ứng. Biết 5,20 gam A vừa đủ làm mất màu của 60,00 ml dung dịch brom 0,15M.
- Tính hiệu suất của phản ứng tách hiđro của etylbenzen.
 - Tính khối lượng stiren đã trùng hợp.
 - Polistiren có phân tử khối trung bình bằng $3,12 \cdot 10^5$. Tính hệ số trùng hợp trung bình của polime.
9. Trình bày cách đơn giản để thu được naphtalen tinh khiết từ hỗn hợp naphtalen có lẫn tạp chất không tan trong nước và không bay hơi.
10. Từ etilen và benzen, tổng hợp được stiren theo sơ đồ:



- Viết phương trình hóa học thực hiện các biến đổi trên.
 - Tính khối lượng stiren thu được từ 1,00 tấn benzen nếu hiệu suất của quá trình là 78%.
11. Một học sinh lấy 100,0 ml benzen ($d = 0,879 \text{ g/ml}$, 20°C), brom lỏng ($d = 3,1 \text{ g/ml}$, 20°C) và bột sắt để điều chế brombenzen.
- Hãy vẽ dụng cụ để thực hiện thí nghiệm trên.
 - Tính thể tích brom cần dùng.
 - Để hấp thụ khí sinh ra cần dùng dung dịch chứa tối thiểu bao nhiêu gam NaOH.
 - Hãy đề nghị phương pháp tách lấy brombenzen từ hỗn hợp sau phản ứng, biết rằng nó là chất lỏng, sôi ở 156°C , $d = 1,495 \text{ g/ml}$ ở 20°C , tan trong benzen, không tan trong nước, không phản ứng với dung dịch kiềm.
 - Sau khi tinh chế, thu được 80,0 ml brombenzen (ở 20°C). Tính hiệu suất phản ứng brom hóa benzen.
12. Cho cumen (isopropyl benzen) tác dụng với CH_3Cl trong AlCl_3 khan ở 80°C thu được sản phẩm monometyl hóa trong đó có A. Khi cho A tác dụng với KMnO_4 đun nóng thu được chất B có công thức $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{K}_2$. Cho A tác dụng với Br_2 (xúc tác bột Fe) tạo 2 sản phẩm monobrom C và D.
- Viết công thức cấu tạo và gọi tên A, B, C, D.
 - Viết các phương trình hóa học minh họa.
13. Một dẫn xuất X của benzen có công thức phân tử là $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Khi tách loại một phân tử nước thu được hỗn hợp ba đồng phân. Xác định công thức cấu tạo và gọi tên của X.

14. Một hợp chất hữu cơ A chỉ chứa 2 nguyên tố X và Y, có khối lượng mol $150 < M_A < 170$. Đốt cháy hoàn toàn m gam A thu được m gam nước. A không làm mất màu nước brom, không tác dụng với brom khi có mặt bột sắt, nhưng lại phản ứng với brom khi chiếu sáng tạo thành một dẫn xuất monobrom duy nhất. Đun nóng A với một lượng dư $KMnO_4$ rồi axit hóa bằng axit clohidric thì thu được một hợp chất hữu cơ B chỉ chứa hai nguyên tố trong phân tử.

- Xác định công thức phân tử của A.
- Xác định công thức cấu tạo của A, B và viết phương trình hóa học của các phản ứng.
- Từ khí thiên nhiên và hóa chất vô cơ cần thiết hãy nêu phương pháp điều chế A.

15. Hidro hóa chất A có công thức phân tử là C_8H_8 .

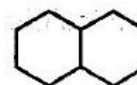
- Xác định công thức cấu tạo của A biết 3,12 gam A phản ứng hết dung dịch chứa 4,8 gam Br_2 hoặc với tối đa 2,688 lít H_2 (đktc).
- Hidro hóa A theo tỉ lệ mol 1 : 1 thu được hidrocarbon X. Khi brom hóa một đồng phân Y của X với xúc tác bột Fe theo tỉ lệ mol 1 : 1 được một sản phẩm duy nhất. Xác định công thức cấu tạo của X, Y.

16. Đốt cháy hoàn toàn 0,2 mol hỗn hợp X gồm 3 hidrocarbon đồng phân A, B, C không làm mất màu dung dịch brom. Hấp thụ toàn bộ sản phẩm vào 575 ml dung dịch $Ca(OH)_2$ 2M thu được kết tủa và khối lượng dung dịch tăng lên 50,8 gam. Cho $Ba(OH)_2$ dư vào dung dịch thu được kết tủa lại tăng thêm, tổng khối lượng kết tủa hai lần là 243,05 gam.

- Xác định công thức phân tử của ba hidrocarbon.
- Xác định công thức cấu tạo A, B, C. Biết:
 - Khi đun nóng với dung dịch $KMnO_4$ loãng thì A và B đều cho cùng sản phẩm $C_9H_6O_6$ còn C cho sản phẩm $C_8H_6O_4$.
 - Khi đun nóng với brom có mặt bột sắt A chỉ cho một sản phẩm monobrom. Còn chất B, C mỗi chất cho 2 sản phẩm monobrom.

Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

17. X, Y là hai hidrocarbon đồng phân có công thức phân tử $C_{10}H_{18}$. Hidro hóa hoàn toàn X thu được 1,4-diethyl xiclohexan. Hidro hóa hoàn toàn Y thu được decalin có công thức:



X tác dụng với Br_2 (trong dung dịch) theo tỉ lệ 1 : 3. Y không tác dụng với Br_2 . Xác định công thức cấu tạo của X, Y.

18. a) Ảnh hưởng của nhóm thế hay nhóm định hướng trong nhân benzen như thế nào?

- Phân loại hiệu ứng các nhóm thế.
- Quan hệ giữa hoạt tính và định hướng như thế nào?
- Ảnh hưởng của nhóm thế đến trạng thái chuyển tiếp và phức σ như thế nào?

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

19. So sánh hoạt tính và định hướng của các nhóm thế trong dãy sau đối với nhân benzen:

a) $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CCl}_3$ b) $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$ c) $-\text{OH}$, $-\text{O}^-$, $-\text{O}-\text{COCH}_3$ d) $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$.

Hãy rút ra nhận xét về ảnh hưởng của nhóm thế từ cấu trúc và hiệu ứng electron.

20. Giải thích các kết quả thực nghiệm sau?:

a) Halogen hóa benzen bằng ICl cho sản phẩm iotbenzen mà không cho clobenzen.

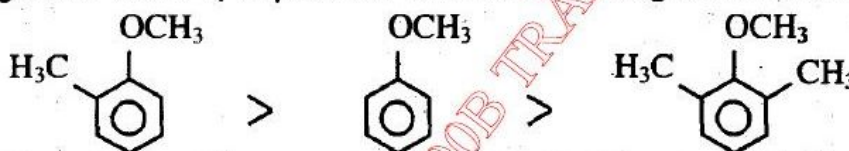
b) Nước brom tác dụng với anilin cho dẫn xuất tribromanilin còn với axetanilit chỉ cho dẫn xuất mono.

c) Tại sao nhóm $\text{N}=\text{O}$ định hướng *ortho-para*, còn nhóm $-\text{NO}_2$ định hướng *meta*.

d) Tại sao nhóm methyl định hướng *ortho, para* còn nhóm CCl_3 lại định hướng *meta*.

21. Giải thích các kết quả thực nghiệm sau:

a) Khả năng brom hóa ở vị trí *para* đối với nhóm metoxi giảm theo thứ tự sau:



b) Khi ankyl hóa toluen bằng methyl clorua có mặt AlCl_3 sau một phút rồi xử lý hỗn hợp bằng nước, thu được 55% *o*-, 10% *m*- và 35% *p*-. Nếu phản ứng xảy ra trong vài giờ rồi mới xử lý thì thu được 29% *o*-, 60% *m*- và 20% *p*-.

22. Các nhóm thế có ảnh hưởng như thế nào để tỉ lệ đồng phân *ortho/para* (giải thích ngắn gọn).

a) Khi monosunfo hóa: etylbenzen, *tert*-butylbenzen, toluen, isopropyl benzen.

b) Khi mononitro hóa: flobenzen, clobenzen, brombenzen, iotbenzen.

23. Xác định vị trí ưu tiên thế $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$ vào các chất sau (có giải thích):

a) phenylbenzoat

b) *p*-nitrobiphenylc) phenyl-*m*-xianophenyl metan

d) 1,4-điphenyl benzen.

24. Xác định vị trí ưu tiên khi thế $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$ vào các chất đã có hai nhóm thế:

a) nitrotoluen (1,2; 1,3; 1,4)

b) metoxitoluen (1,2; 1,3; 1,4)

c) meto xiaxetanilit (1,2; 1,3; 1,4)

d) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ e) $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ f) $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$.

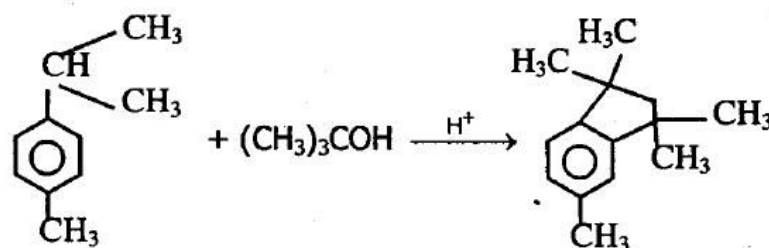
25. Clo hóa *p-tert*-butyltoluen cho 90% 1-metyl-2-clo-4-*tert*-butyl benzen, một lượng *p*-clotoluen và *tert*-butylclorua, không tạo *p*-clo-*tert*-butylbenzen và 1-metyl-3-clo-4-*tert*-butylbenzen. Giải thích.

26. Biphenyl có thể xem như là benzen thế nhóm phenyl.

a) Viết phương trình hóa học của phản ứng brom hóa biphenyl.

b) Giải thích tại sao biphenyl lại ưu tiên thế trực tiếp ở vị trí *ortho* và *para*?

27. Cho phản ứng sau:



Sản phẩm tạo thành còn có $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$.

a) Giải thích cơ chế của phản ứng.

b) Nếu thay thế chất đầu bằng *p*-xilen thì sản phẩm nào được tạo thành?

28. Một loại xăng có thành phần khối lượng như sau: hexan 43,0%; heptan 49,5%; pentan 1,80%; còn lại là octan. Hãy tính xem cần phải trộn 1,0 gam xăng đó với tối thiểu bao nhiêu lit không khí (đktc) để đảm bảo sự cháy hoàn toàn và khi đó tạo ra bao nhiêu lit CO_2 ?

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

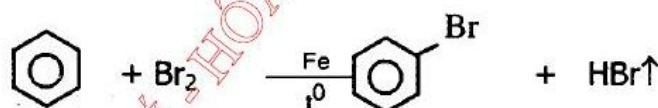
1. Dựa vào công thức tính tổng số liên kết π và vòng (độ bất bão hòa) ta có:

- Chất có thể chứa vòng benzen: a) và d).
- Chất không thể chứa vòng benzen: b) và c).

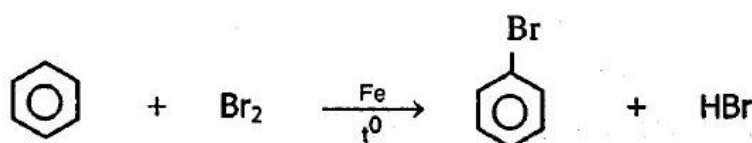
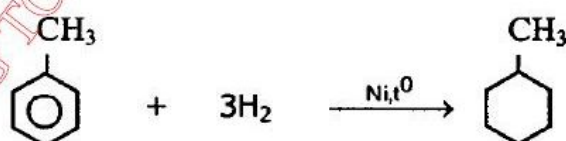
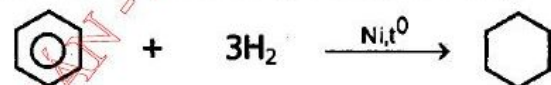
2. a) Chất lỏng phân thành hai lớp, lớp trên là dung dịch brom trong benzen có màu vàng, lớp dưới là nước không màu. Vì benzen không phản ứng với nước brom nhưng hòa tan brom tốt hơn nước.

b) Tạo thành dung dịch và màu brom nhạt đi do brom tan tốt trong benzen.

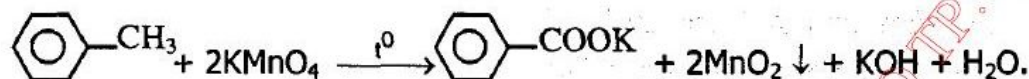
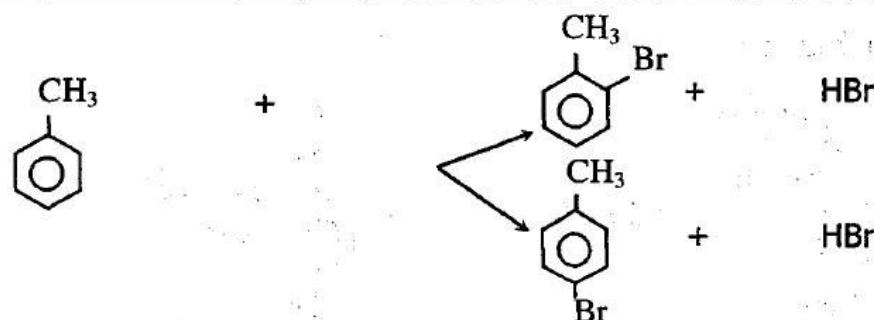
c) Có khí thoát ra, màu brom nhạt dần do benzen chỉ phản ứng với brom nguyên chất khi có mặt bột sắt. Khí thoát ra là HBr.



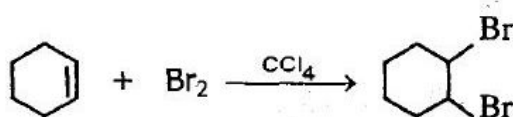
3. Benzen và toluen tham gia các phản ứng sau:



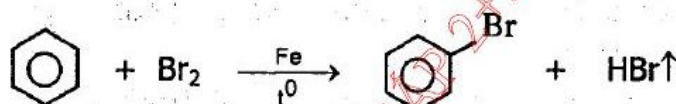
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



4. a) Lấy vào mỗi ống nghiệm đã đánh số thứ tự lượng nhỏ của một trong các chất trên. Cho vào mỗi ống một lượng dung dịch brom trong CCl_4 . Nếu ống nghiệm nào làm nhạt màu dung dịch brom thì ống nghiệm ban đầu là xiclohexen:



Tiếp tục thêm brom vào hai ống nghiệm còn lại, thêm tiếp một ít bột Fe làm xúc tác. Đun nóng cả hai ống nghiệm. Đưa vào miệng hai ống nghiệm một mẩu giấy quỳ ẩm. Ống nghiệm nào giấy quỳ hóa đỏ thì ống đó đựng benzen (do HBr làm đỏ màu quỳ)

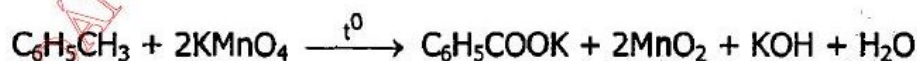


Ống còn lại là xiclohexan.

- b) Nhỏ dung dịch brom vào ba ống nghiệm, ống nào có hiện tượng mất màu là hex-1-en:

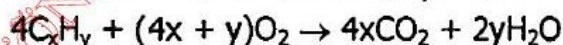


Nhỏ dung dịch KMnO_4 vào 2 ống nghiệm còn lại và đun nóng, ống nào có hiện tượng mất màu là toluen:



Không có hiện tượng gì là benzen.

5. $M_x = 29.3, 17 = 92$. Gọi X là C_xH_y ta có:



$$\rightarrow 44x = 4.28.18. \frac{y}{2} \rightarrow \begin{cases} x = \frac{38,52}{44}y \\ 12x + y = 92 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 7 \\ y = 8 \end{cases} \rightarrow \text{X là } \text{C}_7\text{H}_8$$

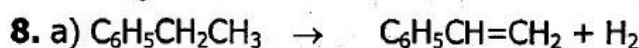
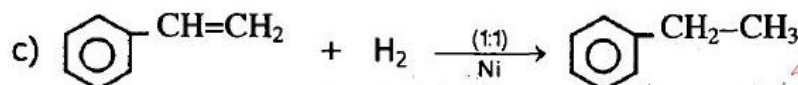
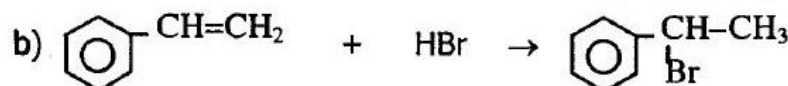
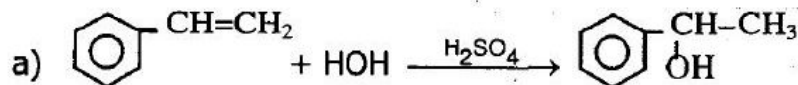
X không làm mất màu dung dịch brom, làm mất màu dung dịch KMnO_4 khi đun nóng $\rightarrow$ X là toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ có công thức cấu tạo

6. Cứ 78 gam benzen $\rightarrow$ 123 gam nitrobenzen

1 tấn benzen $\rightarrow$ 1,577 tấn nitrobenzen

$$\text{Vì } H = 78\% \rightarrow m_{\text{nitrobenzen}} = 1,577 \cdot \frac{78}{100} = 1,28 \text{ tấn.}$$

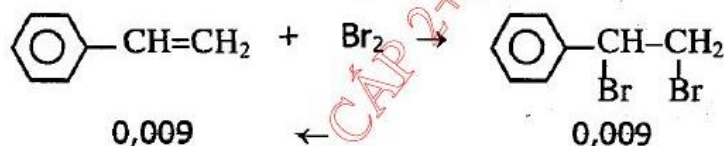
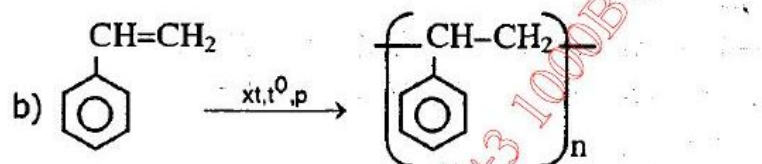
7. Các phương trình hóa học:



$$106 \text{ g} \rightarrow 104 \text{ g}$$

$$66,25 \text{ kg} \rightarrow 65 \text{ g}$$

$$\text{Thực tế chỉ thu được 52 kg stiren} \rightarrow H = \frac{52}{65} \cdot 100 = 80\%$$



$$\rightarrow m_{\text{stiren dư}} = 0,009 \cdot 104 = 0,936 \text{ g}$$

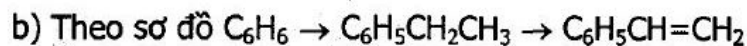
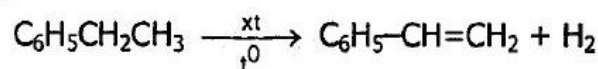
5,2 g stiren phản ứng thì dư 0,936 g

52 kg stiren phản ứng thì dư 9360 g

$\rightarrow$ khối lượng stiren đã trùng hợp là: $m = 52000 - 9360 = 42640 \text{ g}$.

c) Hệ số trùng hợp trung bình của polistiren là: $n = \frac{3,12 \cdot 10^5}{104} = 3000$.

9. Đun nóng, naphtalen thăng hoa.



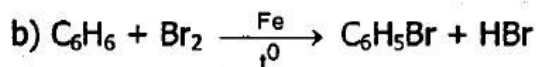
$$78 \text{ gam} \rightarrow 104 \text{ gam}$$

$$1 \text{ tấn} \rightarrow 4/3 \text{ tấn}$$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

$$H = 78\% \rightarrow m_{\text{stiren}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{78}{100} = 1,04 \text{ tấn.}$$

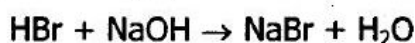
11. a) Có thể lắp dụng cụ như hình 7.3 (SGK nâng cao)



$$n_{Br_2 \text{ pư}} = n_{C_6H_6} = \frac{100.0,879}{78} = 1,127 \text{ mol}$$

$$\rightarrow V_{Br_2} = \frac{1,127.160}{3,1} = 58,168 \text{ ml.}$$

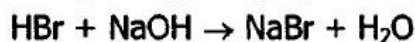
$$c) n_{HBr} = n_{C_6H_6} = 1,127 \text{ mol}$$



$$n_{NaOH} = n_{HBr} = 1,127 \text{ mol} \rightarrow m_{NaOH} = 1,127.40 = 45,08 \text{ g.}$$

d) Hỗn hợp sau phản ứng gồm: C_6H_5Br , HBr , C_6H_6 (dư), Br_2 (dư)

Rửa hỗn hợp bằng dung dịch kiềm:



Chiết lấy hỗn hợp C_6H_5Br và C_6H_6 .

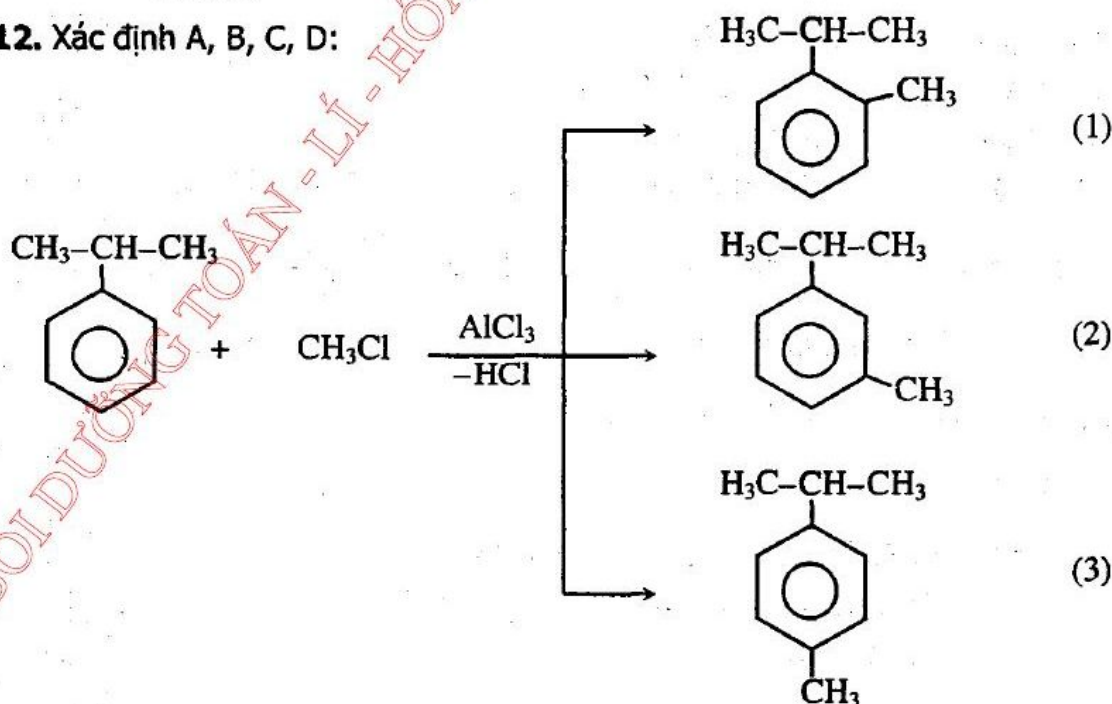
Chưng cất, đuổi benzen và thu brombenzen ở nhiệt độ gần $156^\circ C$.

e) Khối lượng benzen tính theo lí thuyết: $1,127.157 = 176,94 \text{ g}$

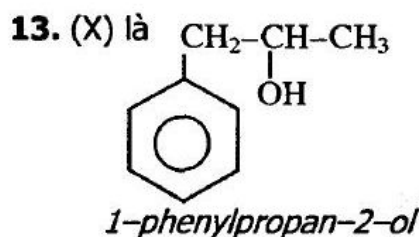
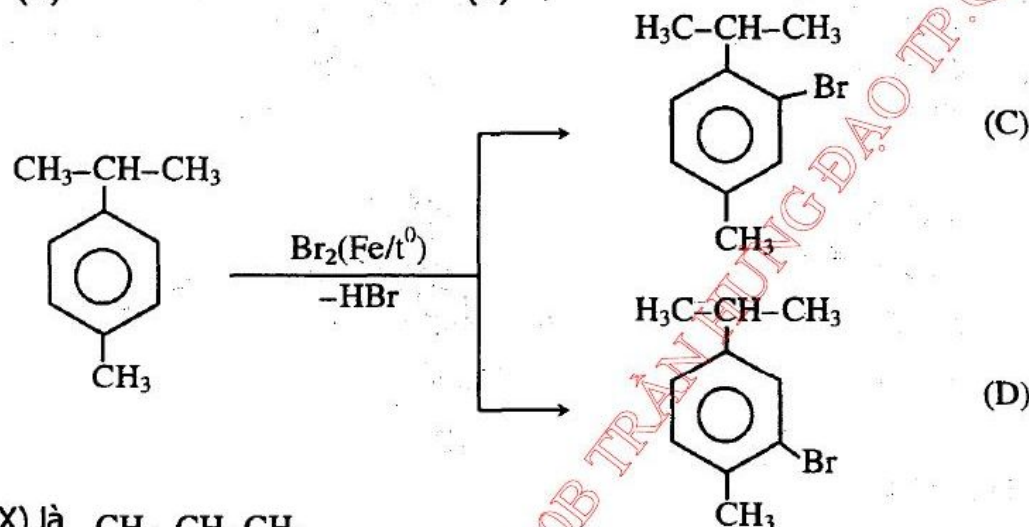
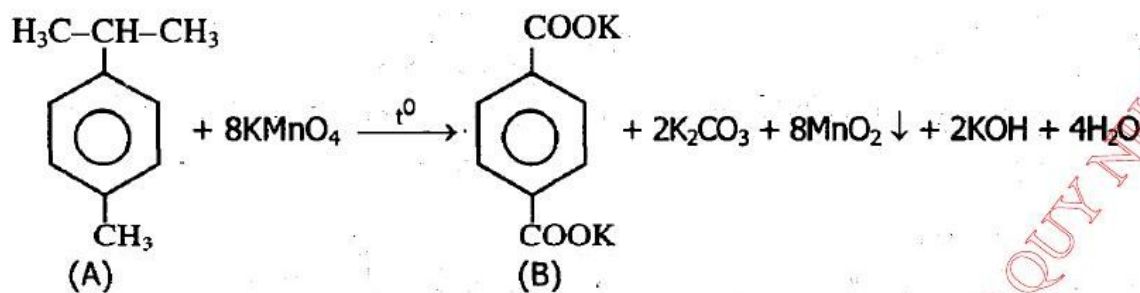
$$\text{Thể tích brombenzen: } \frac{176,940}{1,495} = 118,35 \text{ mol}$$

$$\rightarrow H = \frac{80,00}{118,35} \cdot 100\% = 67,60\%.$$

12. Xác định A, B, C, D:



→ A là (3) vì:



1-phenylpropan-2-ol

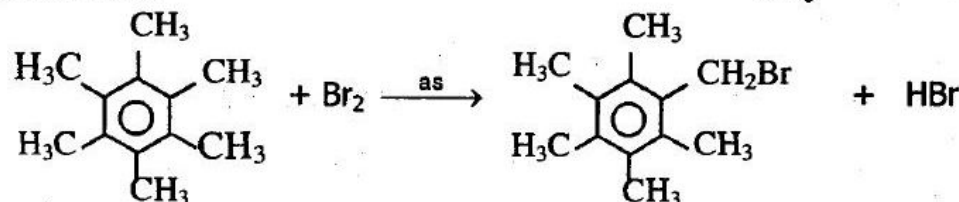
14. a) A là C_xH_y



$$\rightarrow 12x + y = 9y \rightarrow \frac{x}{y} = \frac{2}{3} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_3)_n$$

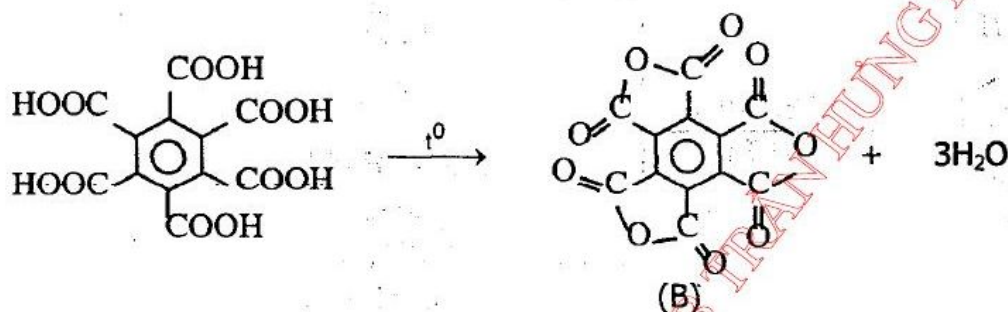
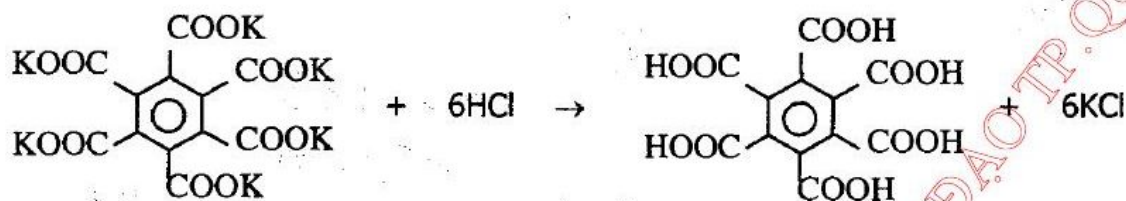
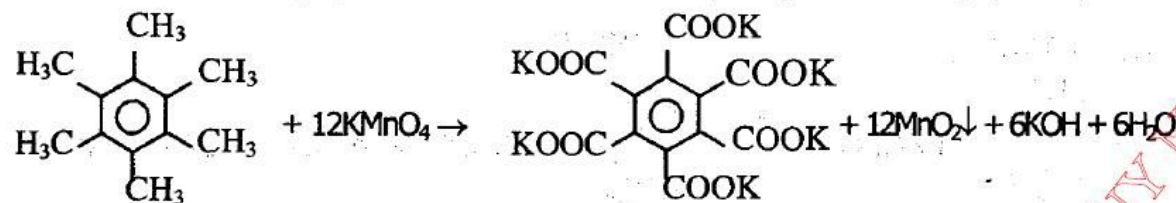
Theo bài ra: $150 < 27n < 170 \rightarrow n = 6 \rightarrow \text{A: C}_{12}\text{H}_{18}$

b) Từ các tính chất của A → A có 6 nhóm $-\text{CH}_3$ gắn trực tiếp vào vòng benzen → công thức cấu tạo của A là:

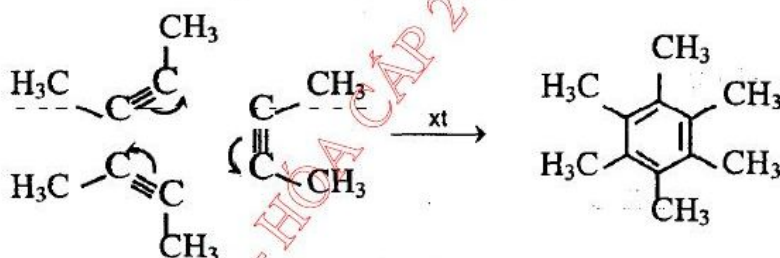
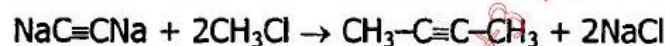
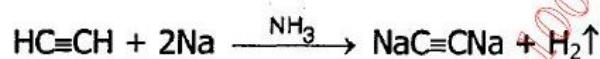


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Đun A với dung dịch KMnO_4 , axit hóa thu được B (chỉ chứa 2 nguyên tố):



c) Điều chế A:

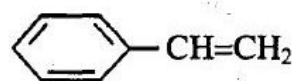


15. a) $n_{\text{C}_8\text{H}_8} = \frac{3,12}{104} = 0,03 \text{ mol}$; $n_{\text{Br}_2} = \frac{4,8}{160} = 0,03 \text{ mol}$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2,688}{22,4} = 0,12 \text{ mol} \rightarrow \text{số liên kết } \pi \text{ tham gia phản ứng cộng H}_2 \text{ là } \frac{0,03}{0,03}$$

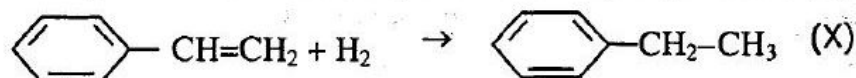
$$= 1 \text{ và tham gia cộng H}_2 \text{ là } \frac{0,12}{0,03} = 4$$

→ A là hidrocarbon thơm có 3 liên kết π trong vòng benzen và 1 liên kết π ở mạch nhánh → công thức cấu tạo của A là:

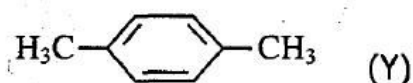


vinylbenzen (stiren)

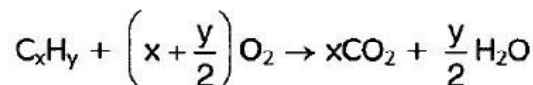
b) Phản ứng hidro hóa A theo tỉ lệ 1 : 1 thu được etylbenzen (X):



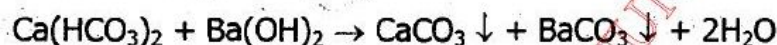
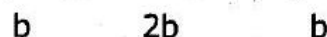
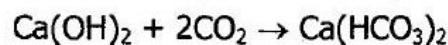
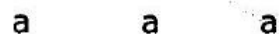
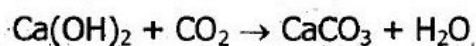
Đồng phân Y của X khi brom hóa (Fe/t^0) theo tỉ lệ mol 1 : 1 thu được một sản phẩm duy nhất $\rightarrow$ Y phải có cấu tạo đối xứng:



16. Gọi công thức phân tử của A, B, C là C_xH_y :



Khi cho CO_2 hấp thụ vào $\text{Ca}(\text{OH})_2$



$$\rightarrow \begin{cases} 100(a+b) + 197b = 243,05 \\ a+b = 0,575 \cdot 2 = 1,15 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a = 0,5 \\ b = 0,65 \end{cases}$$

$$\rightarrow n_{\text{CO}_2} = a + 2b = 1,8 \text{ mol} \rightarrow x = \frac{1,8}{0,2} = 9$$

Khi hấp thụ sản phẩm cháy vào dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ khối lượng dung dịch tăng 50,8 gam $\rightarrow m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{CaCO}_3} = 50,8$.

$$\rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 50,8 + 100 \cdot 0,5 - 44 \cdot 1,8 = 21,6 \text{ gam}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{21,6}{18} = 1,2 \text{ mol} \rightarrow y = \frac{1,2}{0,2} \cdot 2 = 12.$$

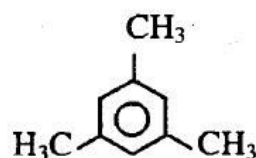
$\rightarrow$ Công thức phân tử của A, B, C là: C_9H_{12} .

$$b) \text{C}_9\text{H}_{12} \rightarrow a = \frac{2 \cdot 9 + 2 - 12}{2} = 4.$$

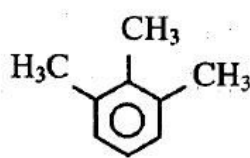
- A, B, C không làm mất màu dung dịch brom $\rightarrow$ A, B, C là đồng đẳng của benzen.
- $\text{A, B} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6 \Rightarrow$ A, B có 3 nhóm $-\text{CH}_3$ gắn vào vòng benzen.
- $\text{C} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4 \Rightarrow$ C có 1 nhóm $-\text{CH}_3$ và một nhóm $-\text{C}_2\text{H}_5$ gắn vào vòng benzen.
- Khi tác dụng với brom có bột sắt đun nóng: A cho một sản phẩm monobrom còn B, C mỗi chất cho 2 sản phẩm.

Từ các tính chất trên suy ra:

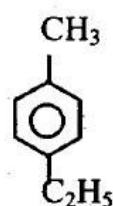
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



(A)

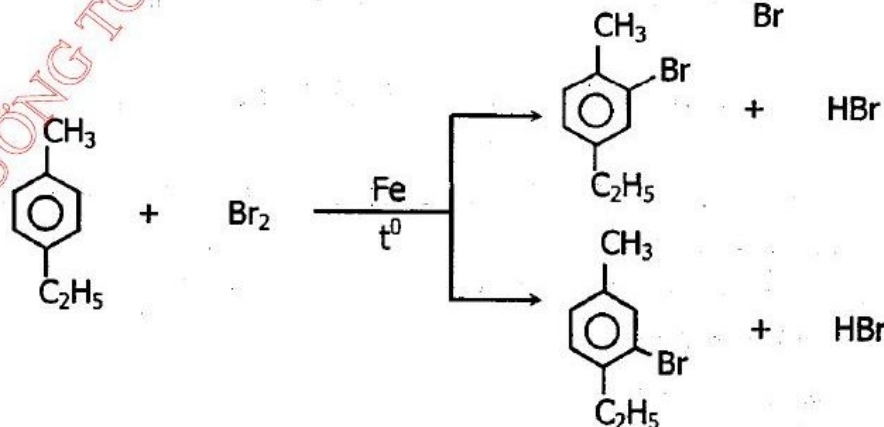
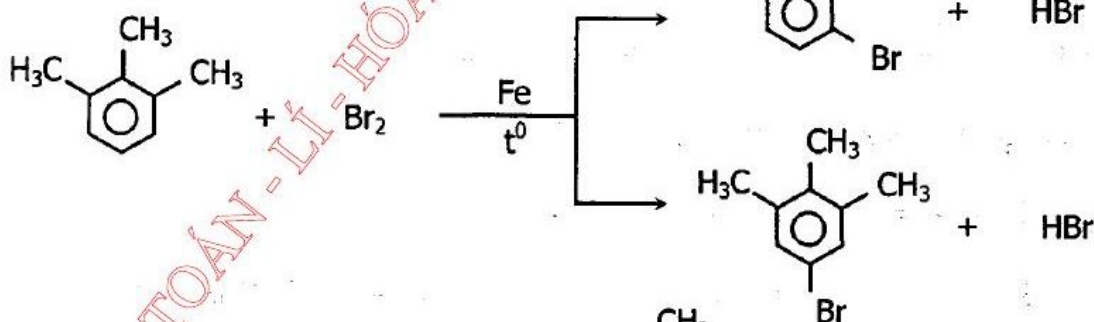
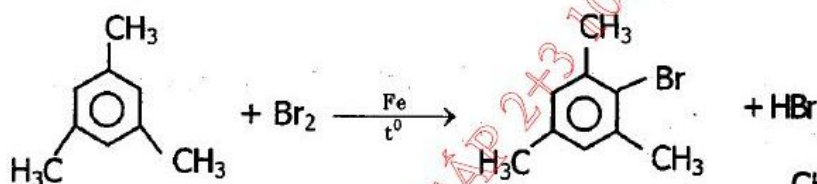
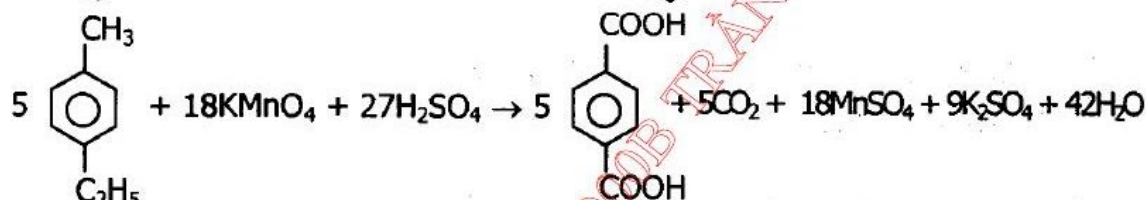
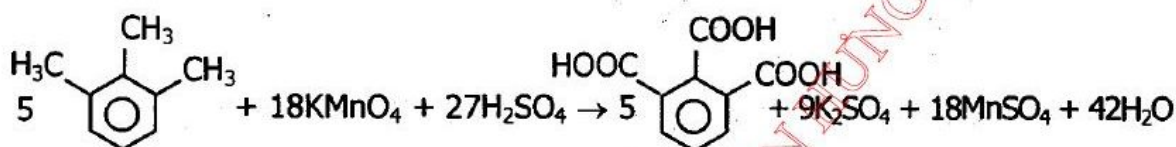
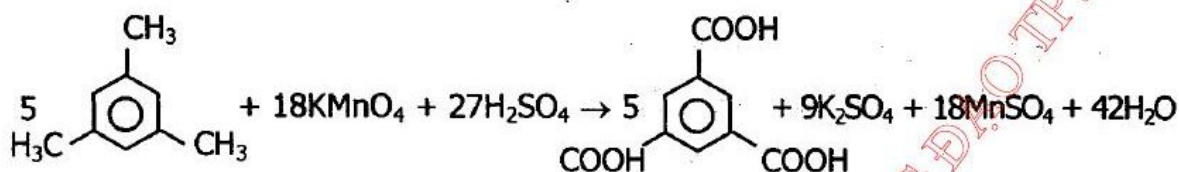


(B)

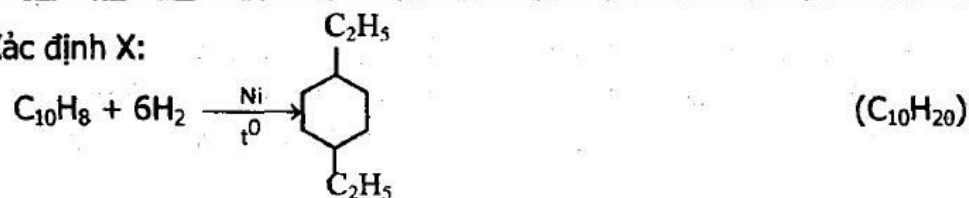


(C)

Các phương trình hóa học:



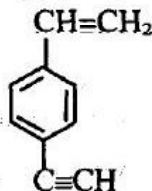
17. Xác định X:



→ X có 6 liên kết π .

X + 3Br₂ → X có 3 liên kết π ở mạch nhánh.

→ Công thức cấu tạo của X là:



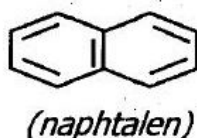
Xác định Y:



→ Y có 2 vòng lục giác chung cạnh và có 5 liên kết π .

Y không làm mất màu dung dịch brom.

→ Công thức cấu tạo của Y là:



18. a) Nhóm thế hay nhóm định hướng trong nhân benzen có hai ảnh hưởng:

- Hoạt tính hay tốc độ phản ứng: Nhóm thế làm tăng hoạt tính so với benzen gọi là *nhóm hoạt hóa nhân benzen* và nhóm thế làm giảm hoạt tính so với benzen gọi là *nhóm phản hoạt hóa nhân benzen*.
- Định hướng cho nhóm thế sau vào nhân benzen, bao gồm nhóm định hướng *ortho*, *para* và *meta*.

b) Có ba loại nhóm thế:

- Nhóm hoạt hóa nhân và định hướng vào vị trí *ortho*, *para*.
- Nhóm phản hoạt hóa nhân và định hướng vào *meta*.
- Nhóm phản hoạt hóa nhân và định hướng vào *ortho*, *para*.

c) *Hoạt hóa* là tăng mật độ electron trong nhân benzen, tăng mạnh nhất ở *ortho* và *para* nên hướng thế ưu tiên cũng vào vị trí *ortho* và *para* nên gọi là *nhóm định hướng ortho-para*. Ngược lại, *phản hoạt hóa* là làm giảm mật độ electron ở tất cả các vị trí nhưng mạnh nhất ở *ortho* và *para* còn *meta* có mật độ electron cao hơn nên thế ưu tiên ở vị trí *meta* và gọi là *nhóm định hướng meta*.

Hoạt hóa và phản hoạt hóa tất cả các vị trí nhưng mạnh nhất ở *ortho* và *para*.

d) Phản ứng thế S_E là thu nhiệt nên trạng thái chuyển tiếp gần với cấu trúc sản phẩm hay chất trung gian hơn nên khi xét entapi thế *o*-, *m*-, *p*- có thể dựa

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

vào etanpi của trạng thái chuyển tiếp. Trạng thái chuyển tiếp bền để tạo thành với ΔH thấp. Các nhóm thế đẩy electron làm ổn định trạng thái chuyển tiếp, các nhóm thế hút electron làm mất ổn định trạng thái chuyển tiếp.

19. a) $\text{CH}_3 (o, p) > \text{CH}_2\text{Cl} (o, p) > \text{CCl}_3 (m)$

b) $-\text{CHO} (m) > -\text{NO}_2 (m)$

c) $-\text{O}^- (o, p) > -\text{OH} (o, p) > -\text{OCOCH}_3 (o, p)$

d) $-\text{NH}_2 (o, p) > -\text{NHCOCH}_3 (o, p)$.

• Các nhóm đẩy electron làm ổn định phức σ với cấu trúc mà tất cả các nguyên tử đều là bát tử. Đó là những nhóm:

– Có cặp electron trên nguyên tử dính với nhân thơm có thể giải tỏa được với nhân bằng cặp electron p: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}^-$, $-\text{S}$, $-\text{X}$.

– Có liên kết đôi tham gia giải tỏa với vòng: $\text{C}=\text{C}$, C_6H_5 .

– Không có cặp electron p nhưng đẩy electron bằng hiệu $+I$, $+H$: gốc ankyl.

• Các nhóm phản hoạt hóa nhân làm giảm hoạt tính:

– Mang đầy đủ một điện tích dương ở nguyên tử dính với nhân: $-\text{NR}_3^+$

– Mang điện tích dương hình thức: $\text{N}=\text{O}^+$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{O}^-$

– Mang một phần điện tích dương của một liên kết π hay σ phân cực:

$\delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$
 $-\text{C} \equiv \text{N}, -\text{C}=\text{O}, -\text{S}=\text{O}, \text{C}-\text{Cl}.$

20. a) ICl dễ phân li thành I^+ và Cl^- và ion I^+ có tính electrophin cao hơn Cl^+ .

b) Nhóm $-\text{NH}_2$ và $-\text{NHCOCH}_3$ đều là nhóm định hướng o - và p -, nhưng nhóm $-\text{NH}_2$ có hiệu ứng $+C$ mạnh hơn nhóm $-\text{NHCOCH}_3$ nhiều nên làm hoạt hóa mạnh nhân benzen và dễ dàng tạo sản phẩm thế tribrom.

Nhóm $-\text{NHCOCH}_3$ do tính hút electron của nhóm CO , giảm hiệu ứng $+C$ với vòng thơm nên khi đã có một Br làm phản hoạt hóa vòng thơm thì khả năng phản ứng tiếp là rất khó khăn.

c) Nhóm $\text{N}=\text{O}$ có cặp electron p ở N nên làm ổn định phức σ khi thế ortho và para nên năng lượng hoạt hóa phức ortho và para vẫn thấp hơn meta, còn nhóm NO_2 thực tế có điện tích dương nên làm mất ổn định phức ortho và para nên năng lượng phức meta thấp hơn ortho và para.

d) Nhóm $-\text{CH}_3$ có hiệu ứng $+I$, $+H$ làm ổn định phức σ ortho và para, còn nhóm $-\text{CCl}_3$ có hiệu ứng $-I$, $-H$ làm mất ổn định phức σ ortho và para.

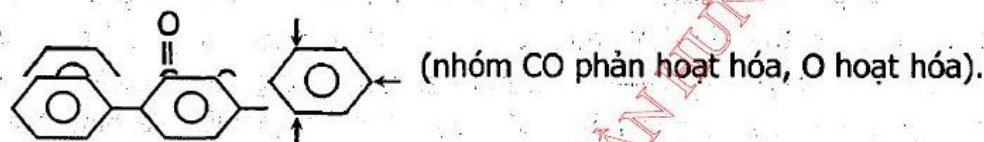
21. a) Vị trí para của o -metylanizol được hoạt hóa bằng nhóm metoxi vào para và nhóm methyl vào meta. Anizol được hoạt hóa chỉ bằng nhóm metoxi, còn 2,6-đimetyl anizol có án ngữ không gian làm giảm hiệu ứng $+C$ của oxi do mất tính đồng phẳng obitan nên kém hoạt hóa nhân hơn.

b) Trong các dẫn xuất dimethylbenzen thì sản phẩm *m*-dimethylbenzen bền hơn, là sản phẩm khống chế nhiệt động học. Nếu thời gian phản ứng ít thì thu được sản phẩm là khống chế động học, sau thời gian lâu, sản phẩm khống chế động học chuyển sang sản phẩm khống chế nhiệt động học, tăng hàm lượng sản phẩm bền nhiệt động học.

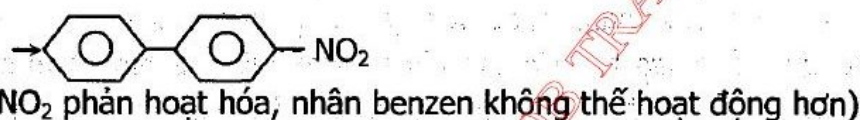
22. a) Khi tăng thể tích của nhóm thế (hiệu ứng *ortho*) tỉ lệ *ortho/para* giảm từ *tert*-butylbenzen > isopropylbenzen > etylbenzen > toluen.

b) Khi đi từ F đến I, thể tích tăng nên đồng phân *ortho* giảm dần đến tỉ lệ *ortho/para* giảm. Mặt khác, hiệu ứng cảm ứng của halogen làm mất ổn định vị trí *ortho* lớn hơn *para* nên đồng phân *ortho* tăng khi tăng hiệu ứng -I, nghĩa là tỉ lệ đồng phân *ortho/para* tăng từ F đến I. Hai yếu tố này ngược nhau, nhưng yếu tố sau quyết định hơn nên, nói chung, tỉ lệ *ortho/para* tăng từ F đến I.

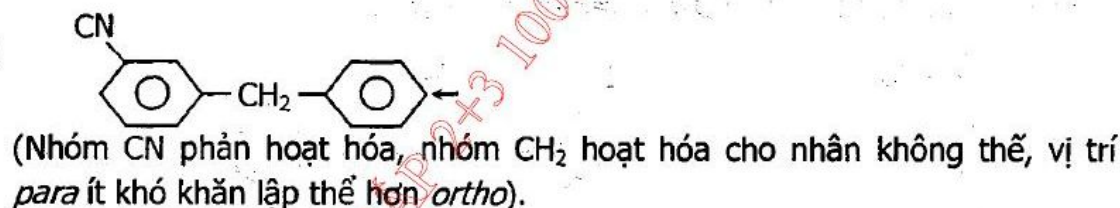
23. a)



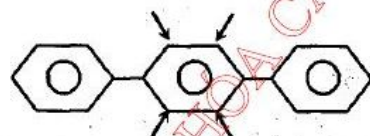
b)



c)

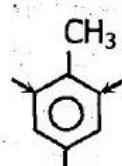
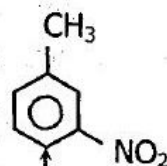
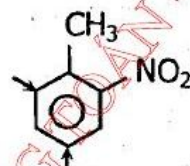


d)

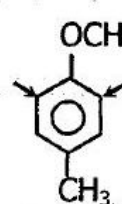
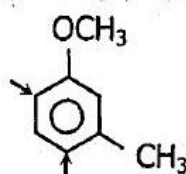
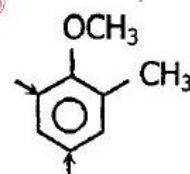


(Vòng giữa được hoạt hóa bởi hai vòng benzen).

24. a) Theo định hướng nhóm CH₃

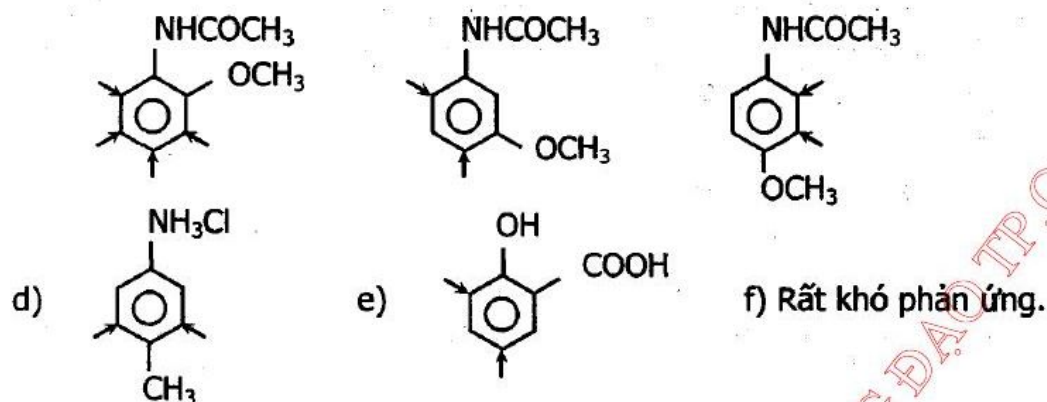


b) Cả hai nhóm đều hoạt hóa, nếu khác vị trí, ưu tiên định hướng metoxi:

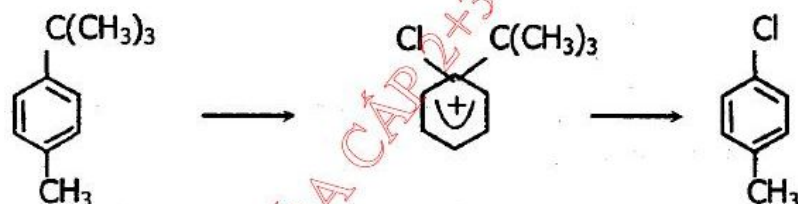


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

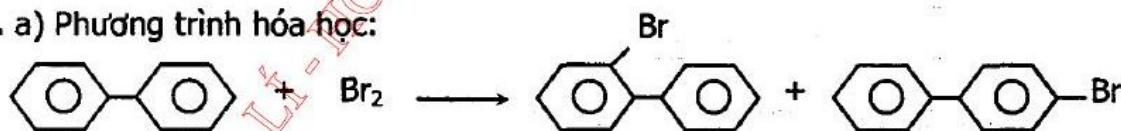
c) Cả hai nhóm hoạt hóa mạnh nên phản ứng xảy ra rất nhanh, các vị trí đều được tăng cường nên thực tế thu được hỗn hợp các sản phẩm:



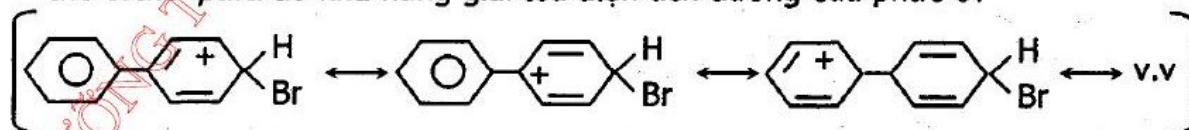
25. Đây là phản ứng thế S_E , hai nhánh methyl và *tert*-butyl đều định hướng *ortho* và *para*, song nhóm methyl làm ổn định phức σ mạnh hơn bằng hiệu ứng +H và ít khó khăn lập thể khi định hướng ưu tiên theo nhóm methyl. Do đó không có sản phẩm 1-metyl-3-clo-4-*tert*-butyl benzen. Nhóm *tert*-butyl là nhóm dễ đi ra do tạo được cation bền nên nhóm *tert*-butyl thường được dùng làm nhóm chức bảo vệ, nên có tạo thành một đương lượng *p*-clotoluen và *tert*-butyl clorua theo sự tấn công *iso* của clo thể nhóm *tert*-butyl và hình thành cation *tert*-butyl để tạo ra sản phẩm *tert*-butyl clorua. Hiển nhiên không thể nhóm methyl được để tạo thành *p*-clo-*tert*-butylbenzen.



26. a) Phương trình hóa học:



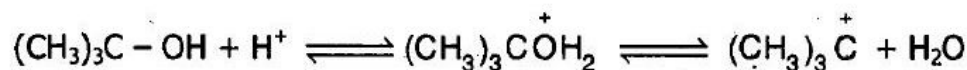
b) Phản ứng chủ yếu cho sản phẩm thế 4-brom và một lượng nhỏ sản phẩm 2-brom, nếu dư cho 4,4'-đibrom. Như vậy, nhóm phenyl được coi như là nhóm thế *ortho-para* do khả năng giải tỏa điện tích dương của phức σ :



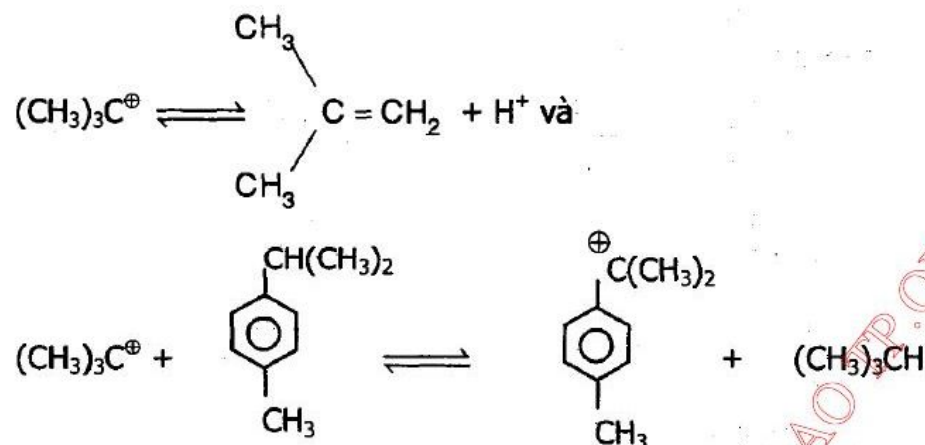
Biphenyl ở trong dung dịch tồn tại ở dạng xoắn với góc 45° nên sản phẩm *ortho* bị ách ngử không gian.

27. a) Phản ứng xảy ra qua 4 bước:

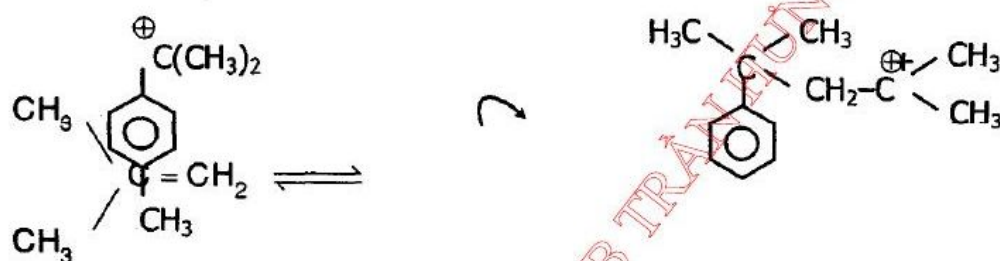
• Bước 1: Tạo cacbocation



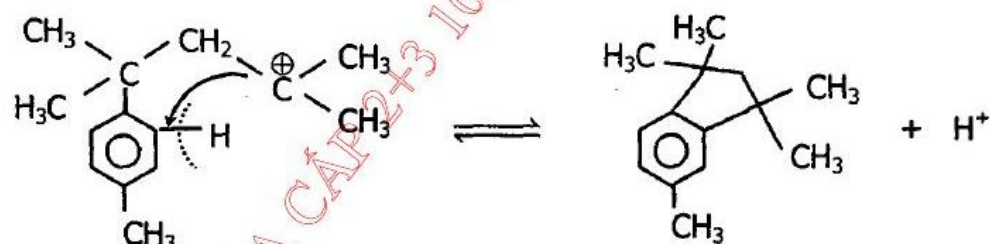
- Bước 2: Tạo isobutilen và isobutan:



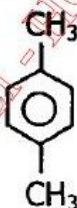
- Bước 3: Tạo cacbocation trung gian



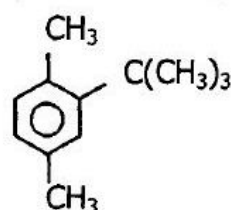
- Bước 4: Tạo sản phẩm



- b) Nếu thay chất đầu bằng *p*-xilen:



thì sản phẩm chỉ có thể nhận được 2,5-đimetyl-*tert*-butyl benzen bằng phản ứng thế electrophin thông thường vì sự lấy ion hiđrua từ nhóm metyl là không thể được:

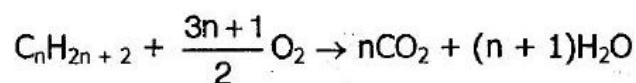


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

28. Một gam xăng gồm: C_6H_{14} (0,43 g), C_7H_{16} (0,495 g), C_5H_{12} (0,018 g), C_8H_{18} (0,057 g).

Khi đốt cháy xăng thu được:

$$V_{CO_2} = \left(6 \cdot \frac{0,43}{86} + 7 \cdot \frac{0,495}{100} + 5 \cdot \frac{0,018}{72} + 8 \cdot \frac{0,057}{114} \right) \cdot 22,4 = 1,56576 \text{ lít.}$$



$$\rightarrow V_{O_2} = \left(\frac{19}{2} \cdot 5 \cdot 10^{-3} + 11 \cdot 4,95 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} + \frac{25}{2} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \right) \cdot 22,4 = 2,4684 \text{ lít.}$$

$$\rightarrow V_{KK} = 2,4684 \cdot 5 = 12,34 \text{ lít.}$$

Chuyên đề 8:

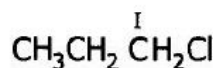
Dẫn xuất Halogen – Ancol – Phenol

A. LÝ THUYẾT TRỌNG TÂM

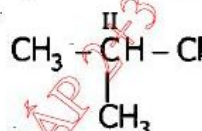
1. Dẫn xuất halogen

1.1. Khái niệm và phân loại

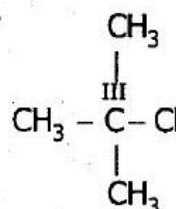
- Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hydro trong phân tử hidrocarbon bằng một hay nhiều nguyên tử halogen ta được *dẫn xuất halogen*.
- Dẫn xuất halogen bao gồm: dẫn xuất flo, dẫn xuất clo, dẫn xuất brom, dẫn xuất iot và dẫn xuất chứa đồng thời một vài halogen khác nhau.
- Dựa theo cấu tạo của gốc hidrocarbon, người ta phân thành các loại sau:
 - Dẫn xuất halogen no: CH_3Cl , CH_2Cl , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C-I}$, CCl_4 , ...
 - Dẫn xuất halogen không no: $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH-Cl}$, $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{-Br}$, ...
 - Dẫn xuất halogen thơm: $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Cl}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, ...
- Bậc của dẫn xuất halogen bằng bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử halogen. Ví dụ:



(bậc I)



(bậc II)



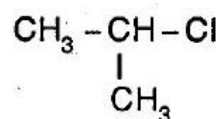
(bậc III)

1.2. Đồng phân và danh pháp

- Đồng phân cấu tạo

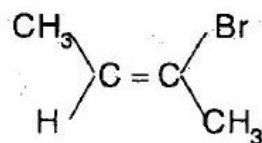


propyl clorua

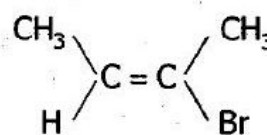


isopropyl clorua

- Đồng phân hình học



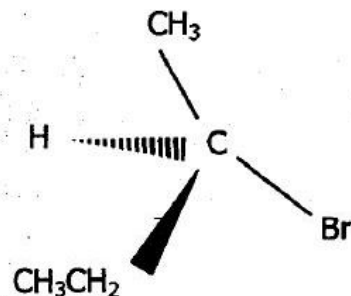
(Z)-2-brombut-2-en



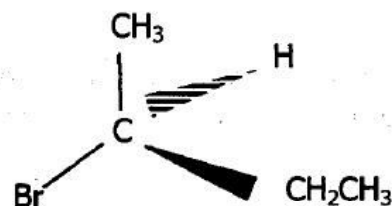
(E)-2-brombut-2-en.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• Đồng phân quang học



(R)-2-brombutan



(S)-2-brombutan

Bảng 8.1. Tên gọi một số dẫn xuất halogen

Công thức	Tên gốc chức	Tên IUPAC
CH_3Cl	metyl clorua	clometan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	etyl bromua	brometan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	propyl iotua	1-iotpropan
$\text{CH}_3\text{CHICH}_3$	isopropyl iotua	2-iotpropan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	butyl bromua	1-brombutan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$	sec-butyl bromua	2-brombutan
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$	isobutyl bromua	1-brom-2-metylpropan
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	tert-butyl bromua	2-brom-2-metylpropan
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$	vinyl clorua	cloetilen
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$	anlyl bromua	3-bromprop-1-en
$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	etyliden clorua	1,1-đicloetan
$\text{ClHC} = \text{CHCl}$ (<i>cis</i>)	<i>cis</i> -đicloetilen	<i>cis</i> -đicloeten [(Z)-đicloeten]
$\text{ClHC} = \text{CHCl}$ (<i>trans</i>)	<i>trans</i> -đicloetilen	<i>trans</i> -đicloeten [(E)-đicloeten]
	benzyl clorua	phenylclometan
	phenyl bromua	brombenzen

1.3. Tính chất vật lí

- Các ankyll halogen thấp (CH_3Cl , CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, ...) là các chất khí.

Metyl iotua, etyl bromua và phần lớn các ankyll halogenua khác là những chất lỏng. Các dẫn xuất halogen thơm, các dẫn xuất đi và polihalogen là những chất lỏng. Một số *p*-đihalogen thơm và các dẫn xuất thế halogen nhiều lần là những chất rắn (chẳng hạn $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$, CBr_4 , CHI_3 , C_2Cl_6 có nhiệt độ nóng chảy tương ứng là 53°C , 92°C , 119°C , 187°C).

- So với hiđrocacbon có cùng bộ khung cacbon, các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơn và có độ phân cực cũng lớn hơn, nên các dẫn xuất halogen có nhiệt độ sôi cao hơn hiđrocacbon tương ứng.

• Ở các dẫn xuất halogen có cùng bộ khung cacbon thì điểm sôi và khối lượng riêng tăng dần từ dẫn xuất flo đến dẫn xuất iot:



• Các dẫn xuất halogen có cùng số nguyên tử cacbon và chứa cùng một halogen thì điểm sôi giảm dần từ bậc I đến bậc III do lực hút Walls der Van giảm.

• Các dẫn xuất halogen có liên kết cộng hóa trị nên hầu như không tan hay ít tan trong nước nhưng lại tan dễ dàng trong các dung môi hữu cơ. Một số dẫn xuất halogen cũng là những dung môi hữu cơ rất thông dụng (CHCl_3 , CCl_4 , ...).

1.4. Thông tin về phổ

• Trong phổ tử ngoại, các dẫn xuất halogen có giải hấp thụ rất yếu ($\epsilon < 300$): dẫn xuất clo ở 172 nm, dẫn xuất brom ở 204 nm, dẫn xuất iot ở 257 nm.

• Trong phổ hồng ngoại, số các dải đặc trưng cho dẫn xuất halogen không nhiều. Có các giải $1450 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (đặc trưng cho C-F), $800 - 600 \text{ cm}^{-1}$ (đặc trưng cho C-Cl), $600-500 \text{ cm}^{-1}$ (đặc trưng cho C-Br và C-I). Cần phải có thêm các dữ kiện bổ sung của phổ cộng hưởng từ hạt nhân và khối phổ mới có thể khẳng định sự có mặt của halogen trong một hợp chất hữu cơ.

• Tín hiệu cộng hưởng của proton của nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với halogen phụ thuộc bản chất và số lượng của nguyên tử halogen. Chẳng hạn: CH_3Br 2,69 ppm; CH_3Cl 3,06 ppm; CH_3F 4,17 ppm; CH_2F_2 5,45 ppm; CHF_3 6,49 ppm.

1.5. Tính chất hóa học

Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen phụ thuộc vào:

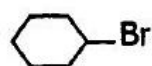
• Bản chất của halogen: Nếu gốc R hoạt động như nhau, khả năng phản ứng xảy ra theo thứ tự: $R - I > R - Br > R - Cl > R - F$.

• Cấu tạo gốc R, người ta chia thành 3 nhóm:

– Nhóm có khả năng phản ứng bình thường: ankyl halogenua và xicloankyl halogenua. Ví dụ:



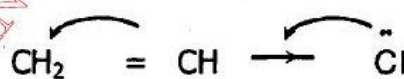
etyl clorua



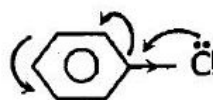
xiclohexyl bromua

– Nhóm có khả năng phản ứng thấp: vinyl halogenua và aryl halogenua.

Ví dụ:



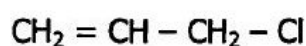
vinyl clorua



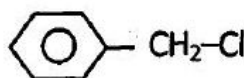
clorobenzen

– Nhóm có khả năng phản ứng cao: anlyl halogenua và benzyl halogenua.

Ví dụ:



anlyl clorua



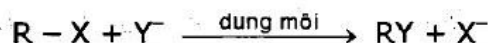
benzyl clorua

Phản ứng đặc trưng và quan trọng của dẫn xuất halogen là phản ứng thế nucleophin, phản ứng tách hiđro halogenua (HX) và phản ứng với kim loại.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

1.5.1. Phản ứng thế (S_N1 và S_N2)

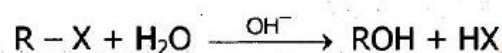
• Phản ứng thế là phản ứng trong đó một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử được thay thế bởi một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác. Phản ứng thế nguyên tử halogen X (Cl, Br, I) trong các dẫn xuất halogen RX với tác nhân nucleophin Y^- xảy ra theo sơ đồ:



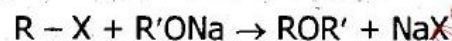
• Tác nhân Y^- có thể là các anion như HO^- , $C_2H_5O^-$, CN^- , $RCOO^-$, SH^- , RS^- , NO_2^- , N_3^- , NH_2^- , I^- , $R'C \equiv C^-$, R'_3C^- , SCN^- hoặc cũng có thể là các phân tử trung hòa có cặp electron tự do chưa sử dụng và có thể nhường cặp electron đó, như $H_2\ddot{O}$, $CH_3CH_2\ddot{O}H$, $\ddot{N}H_3$, $\ddot{R}NH_2$.

• Một số thí dụ về phản ứng thế của dẫn xuất halogen:

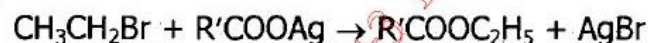
– Phản ứng thủy phân



– Phản ứng Williamson điều chế este:



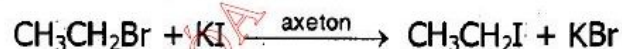
– Phản ứng điều chế este:



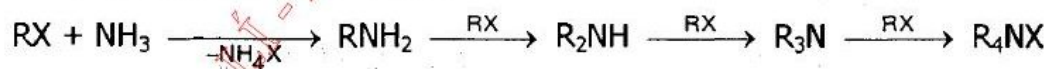
– Phản ứng tổng hợp Kolbe điều chế hợp chất nitrin:



– Phản ứng trao đổi halogen



– Phản ứng ankyl hóa theo Hofman



• Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế nucleophin, như cấu tạo của gốc hiđrocacbon trong dẫn xuất halogen, bản chất của nguyên tử halogen, bản chất và nồng độ tác nhân nucleophin, dung môi và nhiều yếu tố khác.

a) Ảnh hưởng của gốc R trong RX

– Ankyl bậc I: phản ứng theo cơ chế S_N2

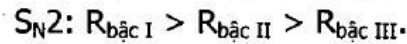
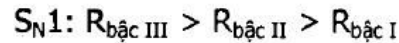
– Ankyl bậc II: phản ứng theo cơ chế S_N1 và S_N2

– Ankyl bậc III: phản ứng theo cơ chế S_N1

– Anlyl và arylmetyl: thuận lợi cho cả S_N1 và S_N2

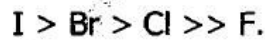
– Vinyl, phenyl: khó khăn cho cả S_N1 và S_N2 .

– Các gốc xicloankyl có vòng 3 và 4 cạnh vì có sức căng góc lớn nên khó khăn cho cả S_N1 và S_N2 .



b) Ảnh hưởng của bản chất nguyên tử halogen

Nếu gốc R trong dẫn xuất halogen có cấu tạo như nhau thì khả năng phản ứng thế nucleophin giảm theo thứ tự sau:



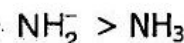
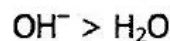
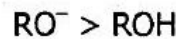
c) Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin Y⁻

• Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 thì tốc độ phản ứng hầu như không phụ thuộc vào nồng độ và bản chất của Y^- vì $V = k[RX]$, nhưng nếu theo cơ chế S_N2 thì tốc độ phản ứng lại phụ thuộc vào nồng độ và lực nucleophin của tác nhân Y^- vì $V = k[RX][Y^-]$.

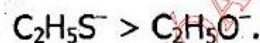
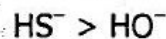
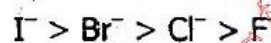
• Các tác nhân nucleophin mạnh như OH^- , OR^- làm thuận lợi cho cơ chế S_N2 . Những dung môi có tính nucleophin yếu nhưng có khả năng solvat hóa các ion mạnh, như $C_2H_5OH < CH_3OH < H_2O \ll HCOOH$ lại làm thuận lợi cho cơ chế S_N1 . Tốc độ phản ứng S_N2 tăng theo nồng độ và lực nucleophin của Y^- .

• Lực nucleophin của tác nhân Y^- phụ thuộc vào cấu trúc của Y^- theo quy luật sau:

– Anion có lực nucleophin cao hơn phân tử trung hòa tương ứng:



– Lực nucleophin tăng khi độ âm điện giảm:



d) Ảnh hưởng của dung môi

– Không có dung môi thì phản ứng thế nucleophin không xảy ra.

– Khi chuyển từ dung môi này sang dung môi khác, tốc độ phản ứng thay đổi và có thể thay đổi cả cơ chế phản ứng.

Phản ứng thủy phân dẫn xuất halogen bậc I trong H_2O /axeton xảy ra theo cơ chế S_N2 , nhưng trong axit $HCOOH$ lại theo cơ chế S_N1 .

– Dung môi phân cực thích hợp cho cơ chế S_N1 .

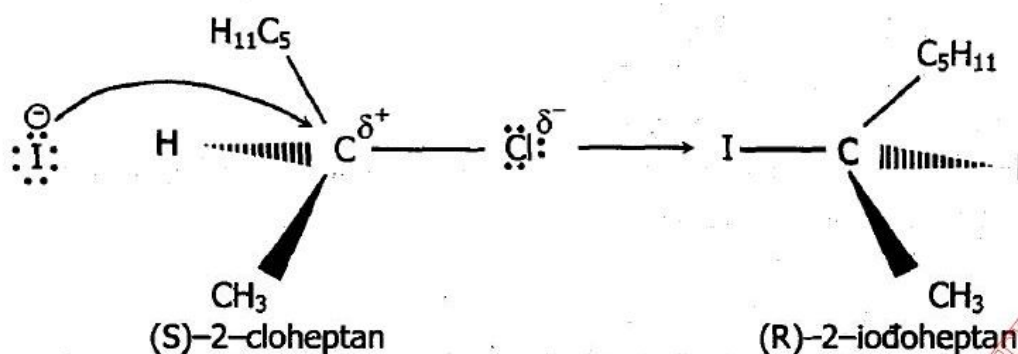
– Dung môi phân cực ít ảnh hưởng tới cơ chế S_N2 .

– Dung môi không có khả năng tạo liên kết hiđro như đimetyl fomamit $(CH_3)_3N - CHO$, đimetyl sunfoxit $(CH_3)_2SO$ sẽ có lợi cho cơ chế S_N2 .

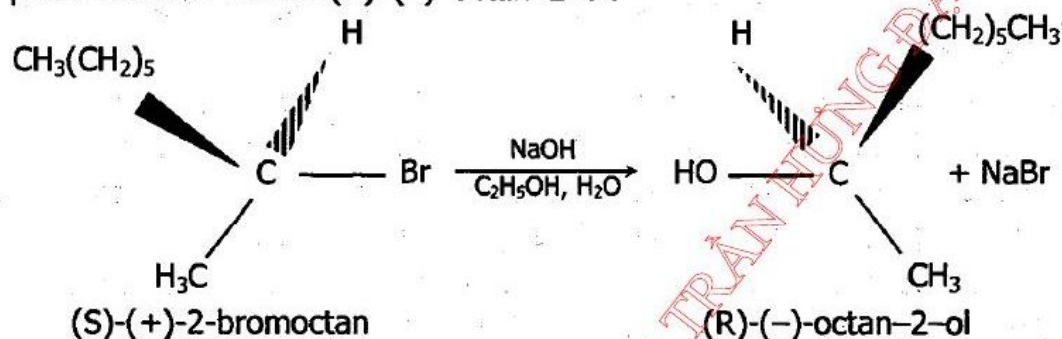
• Ví dụ:

– Phản ứng của (S)-2-cloheptan với I^- theo cơ chế S_N2 cho sản phẩm đảo cấu hình là (R)-2-iodoheptan.

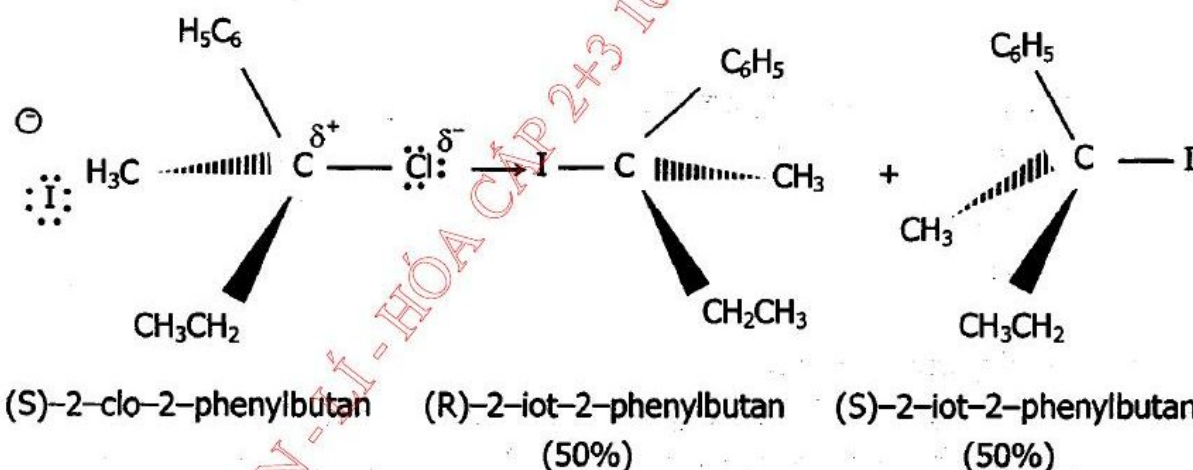
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



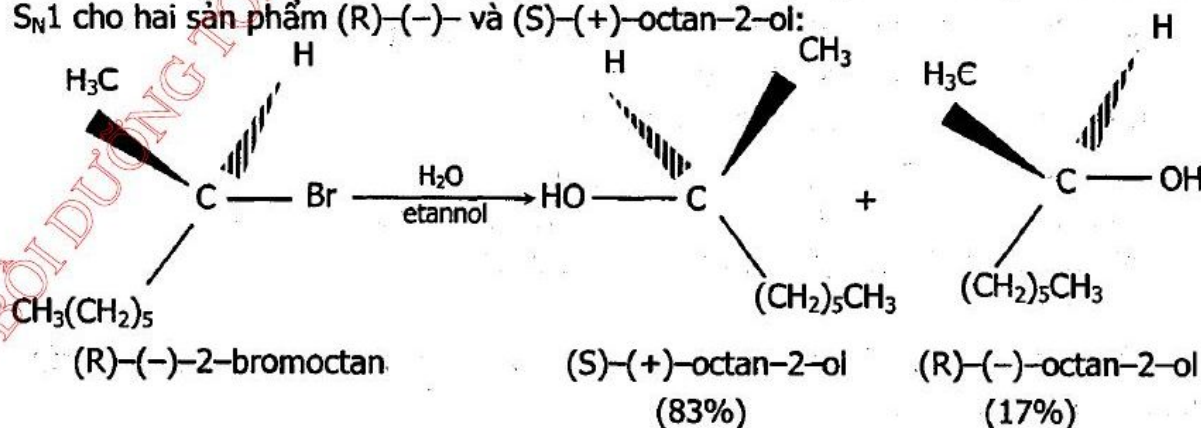
– Phản ứng thủy phân (S)-(+)-2-bromooctan có mặt bazơ theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ cho sản phẩm đảo cấu hình là (R)-(-)-octan-2-ol:



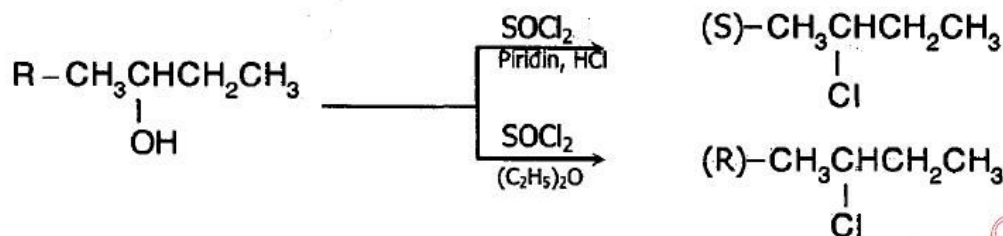
– Phản ứng của I^- với (S)-2-clo-2-phenylbutan theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ cho sản phẩm có cấu hình R và S như sau:



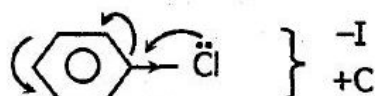
– Phản ứng thủy phân (R)-(-)-2-bromooctan vắng mặt bazơ cũng theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ cho hai sản phẩm (R)-(-)- và (S)-(+)-octan-2-ol:



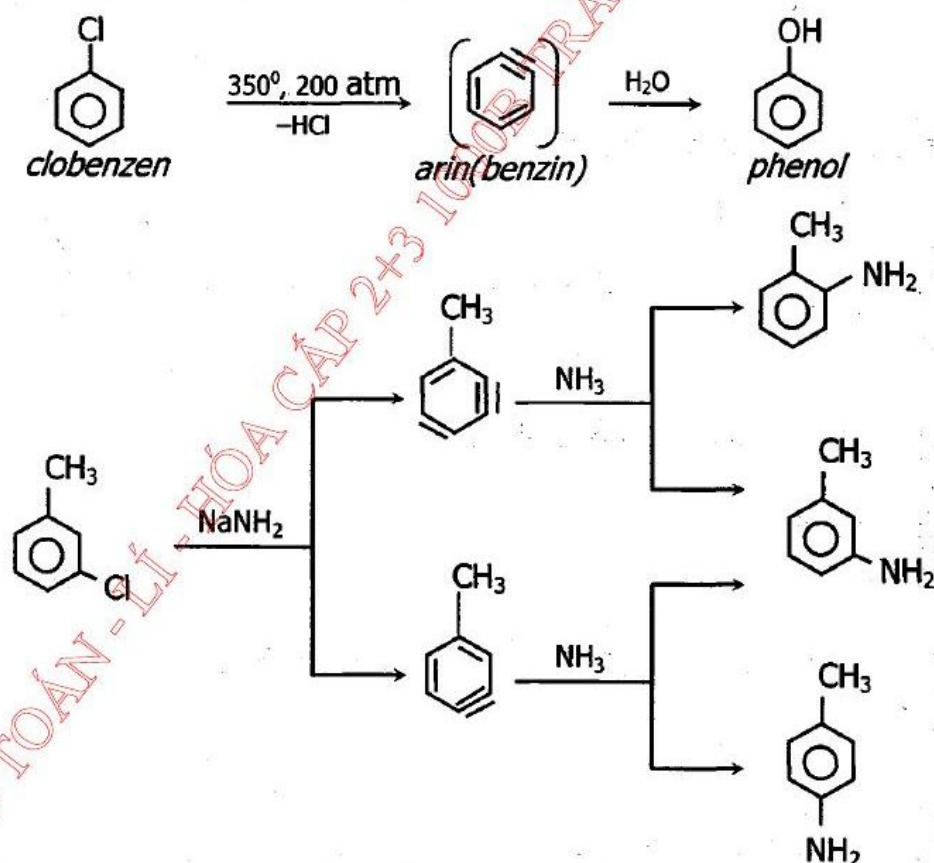
Trong phản ứng thế nucleophin, dung môi có ảnh hưởng đến sự thay đổi cấu hình, ví dụ:



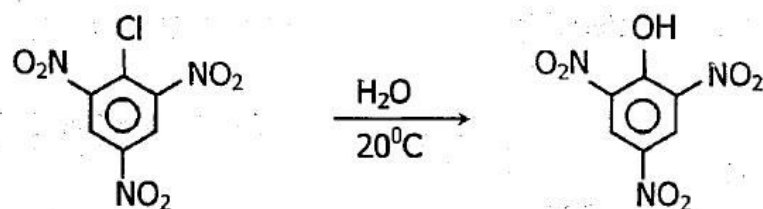
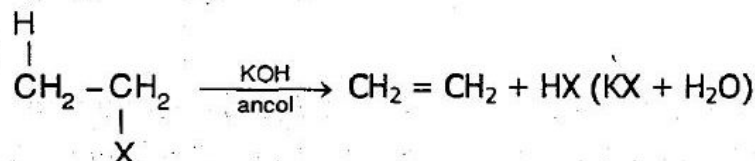
• Các aryl halogenua tham gia cả hai cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ và $\text{S}_{\text{N}}2$ đều khó khăn vì nguyên tử halogen gắn chặt chẽ với nhân thơm bởi hiệu ứng +C và -I của nguyên tử halogen:



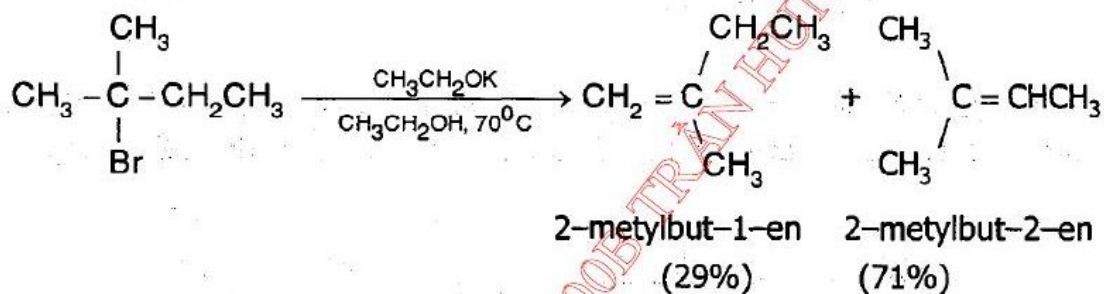
Loại hợp chất này chỉ phản ứng trong điều kiện rất khắc nghiệt (nhiệt độ, áp suất cao) theo một cơ chế khác với S_{N} ở trên. Đó là cơ chế arin (tách, cộng):



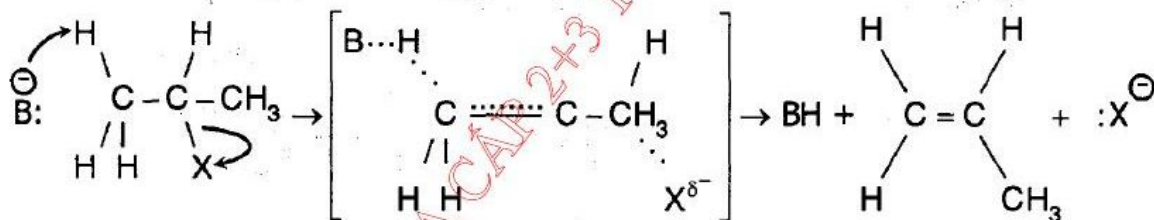
Nếu các arylhalogenua có thêm những nhóm hút electron mạnh như NO_2 , CN , COOH , CHO , ... thì phản ứng xảy ra dễ dàng hơn nhiều. Ví dụ, phản ứng xảy ra ngay ở điều kiện thường:

1.5.2. Phản ứng tách (E_1 và E_2)

• Quy tắc Zaixep: Phản ứng tách loại HX ưu tiên tách hydro ở nguyên tử cacbon có bậc cao hơn, tạo ra anken có nhiều nhóm thế hơn.

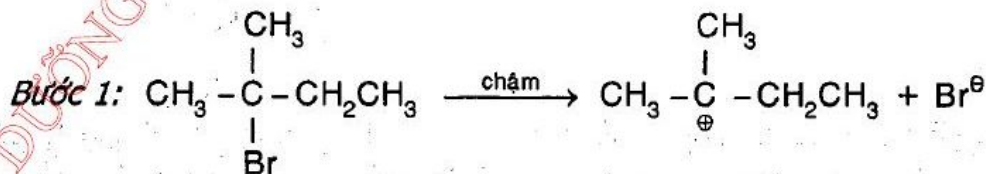
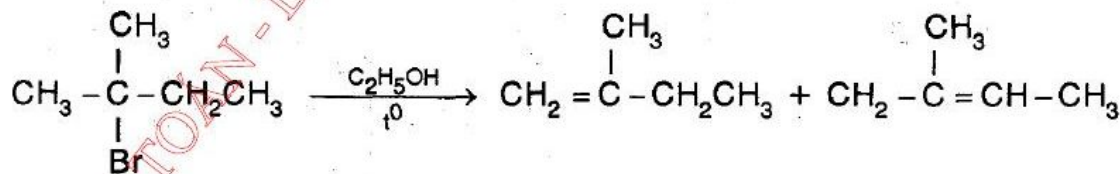


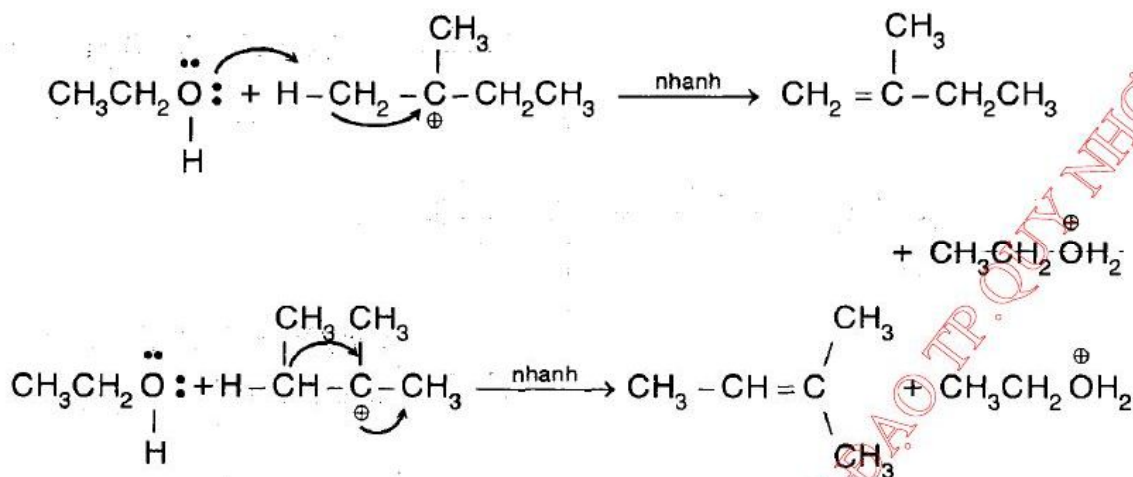
• Cơ chế tách E_2 (tách lưỡng phân tử)



Tốc độ phản ứng: $V = k[\text{RX}][\text{bazơ}]$

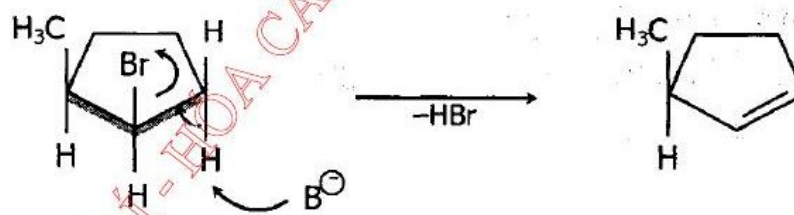
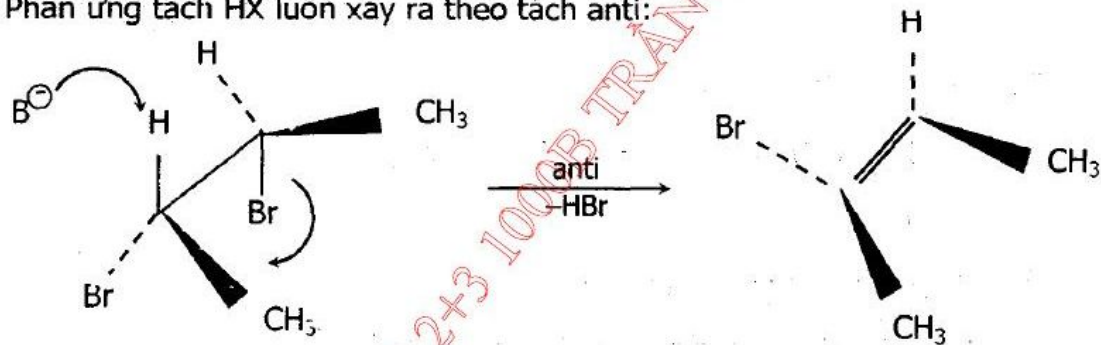
• Cơ chế tách E_1 (tách đơn phân tử)





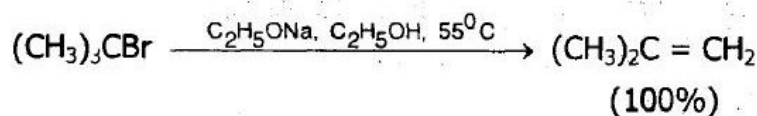
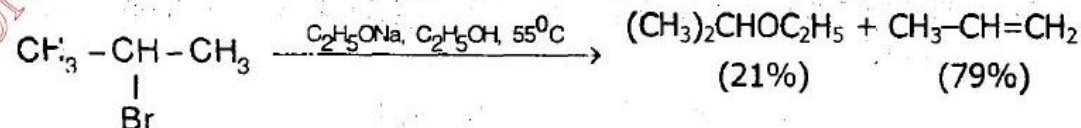
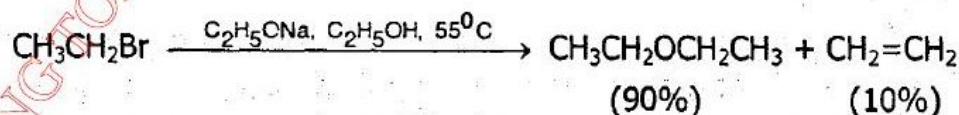
- Phản ứng tách E_1 hay E_2 phụ thuộc vào bậc nguyên tử cacbon liên kết với halogen và bản chất của halogen (F, Cl, Br hay I).

- Phản ứng tách HX luôn xảy ra theo tách anti:

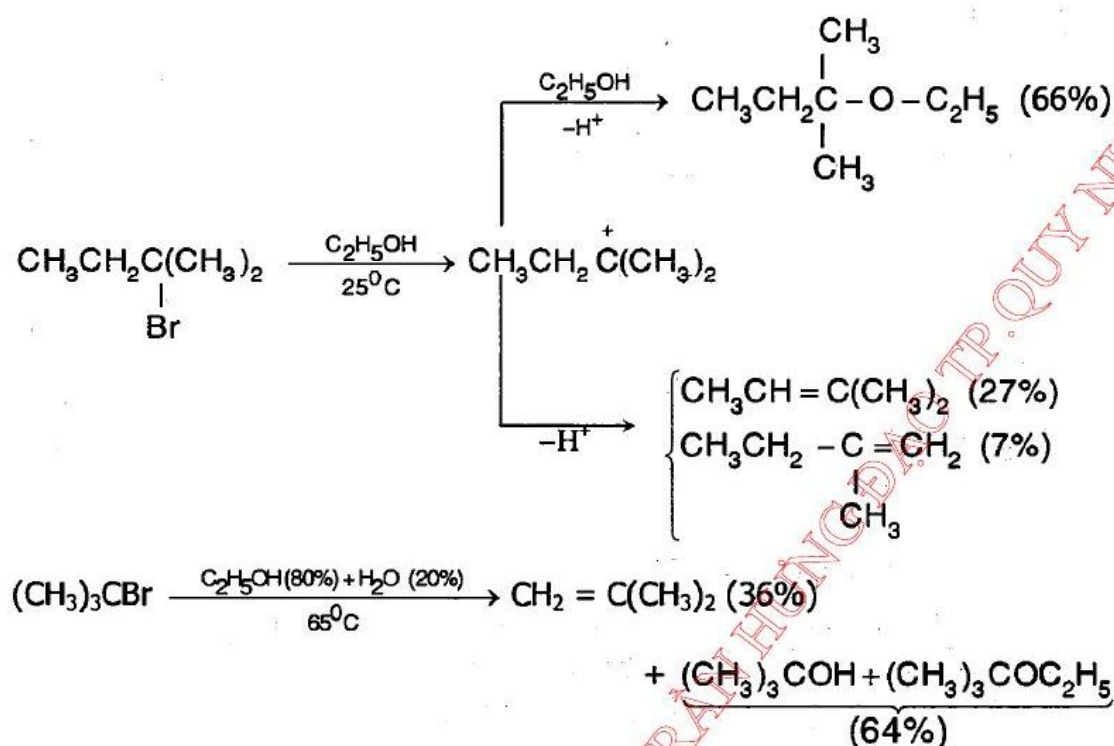


- Phản ứng tách thường kèm theo các phản ứng thế.

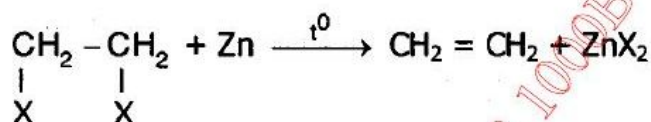
Ví dụ:



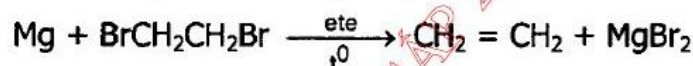
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



- Từ *vic*-đihalogen thu được anken:



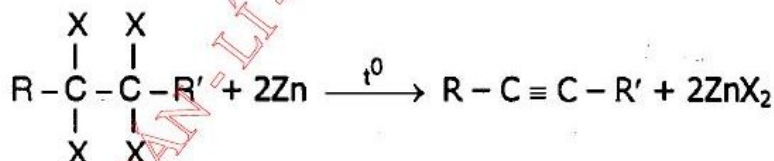
- Có thể dùng kim loại Mg thay Zn:



- Từ *gem*-đihalogen thu được ankin:



Có thể đi từ tetrahalogen:



1.5.3. Phản ứng với kim loại

• Dẫn xuất halogen phản ứng với kim loại tạo thành hợp chất cơ-kim. Phản ứng có ý nghĩa quan trọng nhất của dẫn xuất halogen là tác dụng với magie kim loại cho hợp chất cơ-magie, phản ứng mang tên Grignard và sản phẩm được gọi là dẫn xuất Grignard.



Dung môi ete khan vì sản phẩm không bền khi có mặt nước:



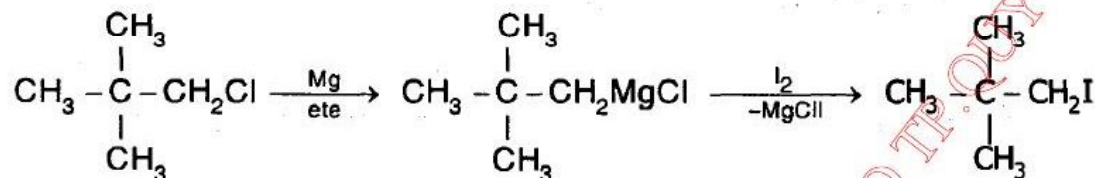
metyl magie bromua

• Một số phản ứng của hợp chất cơ-magie:

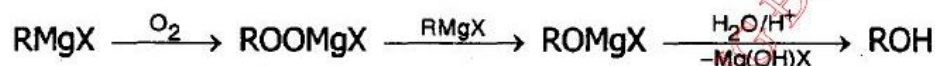
1. Phản ứng với hợp chất có nguyên tử H linh động $\rightarrow$ hidrocarbon.



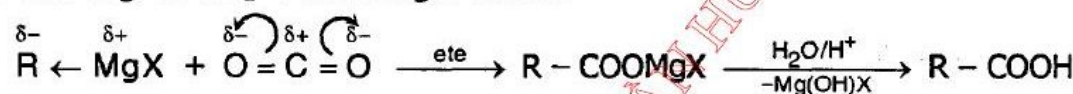
2. Phản ứng với halogen $\rightarrow$ dẫn xuất halogen khác



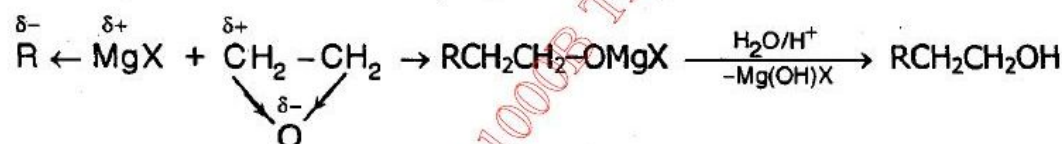
3. Phản ứng với $O_2 \rightarrow$ ancol



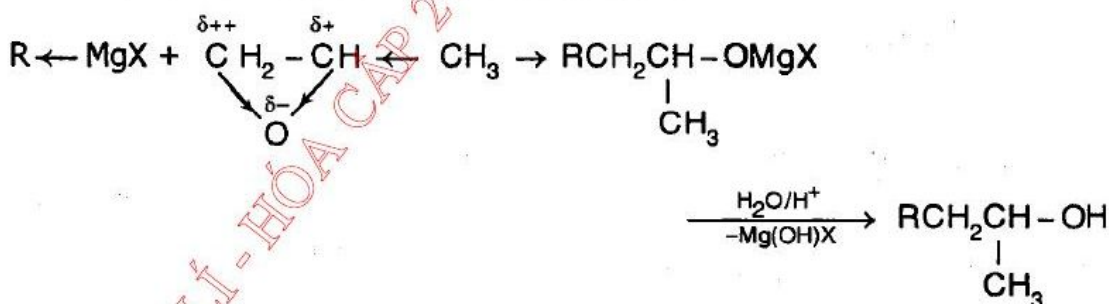
4. Phản ứng với $CO_2 \rightarrow$ axit tăng 1 carbon



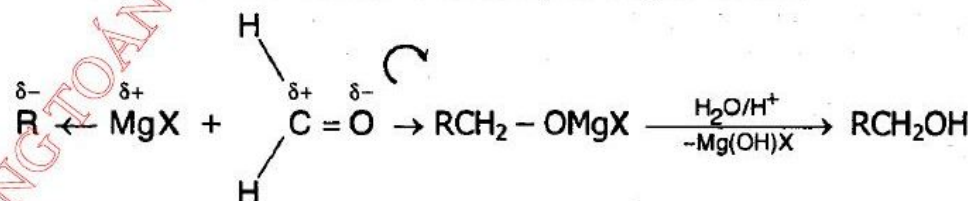
5. Phản ứng với etilenoxít $\rightarrow$ ancol bậc I tăng 2 carbon



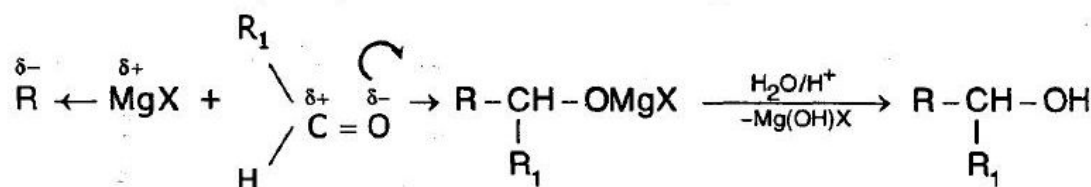
6. Phản ứng với dẫn xuất etilenoxít $\rightarrow$ ancol bậc II



7. Phản ứng với andehitfomic $\rightarrow$ ancol bậc I tăng 1 carbon

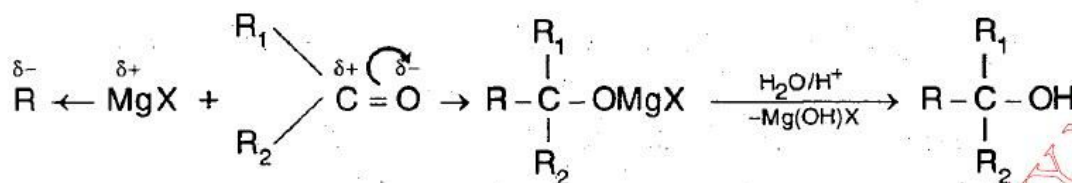


8. Phản ứng với đồng đẳng andehit fomic $\rightarrow$ ancol bậc II

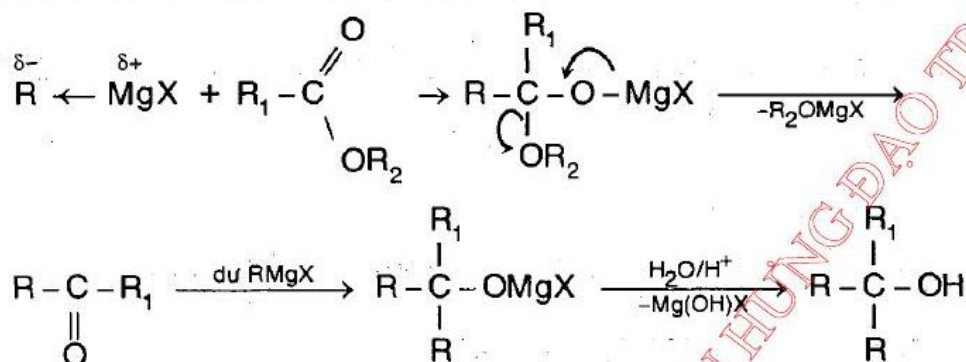


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

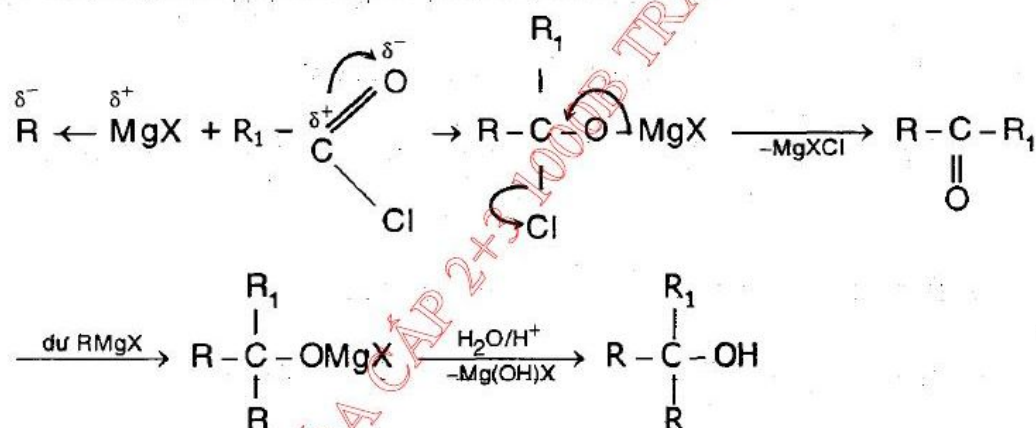
9. Phản ứng với xeton → ancol bậc III



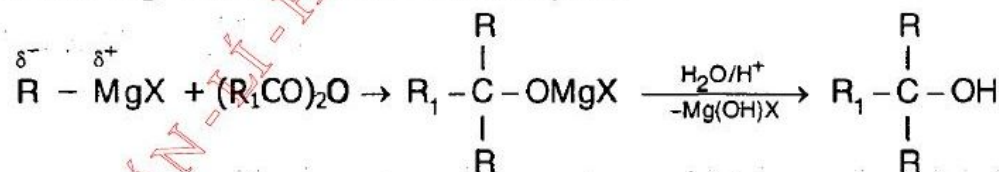
10. Phản ứng với este → ancol bậc III



11. Phản ứng với clorua axit → ancol bậc III



12. Phản ứng với anhidrit axit → ancol bậc III

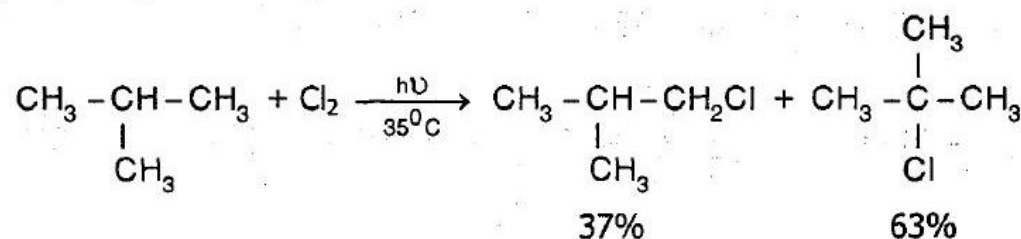
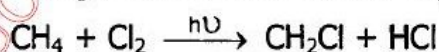


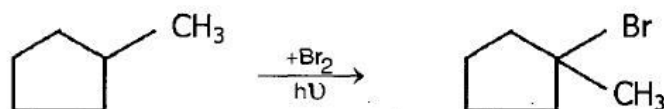
- Dẫn xuất halogen phản ứng với natri theo phản ứng Vuyêc (Wurtz)



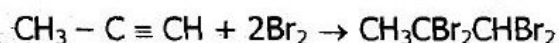
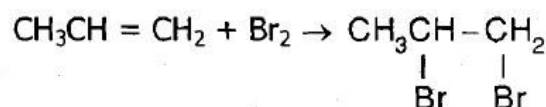
1.6. Điều chế dẫn xuất halogen

1.6.1. Halogen hóa ankan với clo hay brom

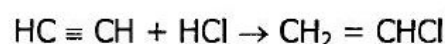
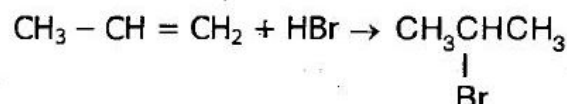




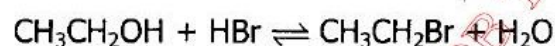
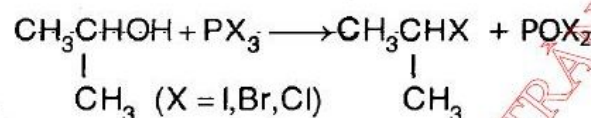
1.6.2. Cộng hợp halogen vào anken hay ankin



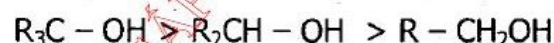
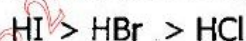
1.6.3. Cộng hợp hidrohalogenua vào anken hay ankin



1.6.4. Thế OH của ancol bằng halogen

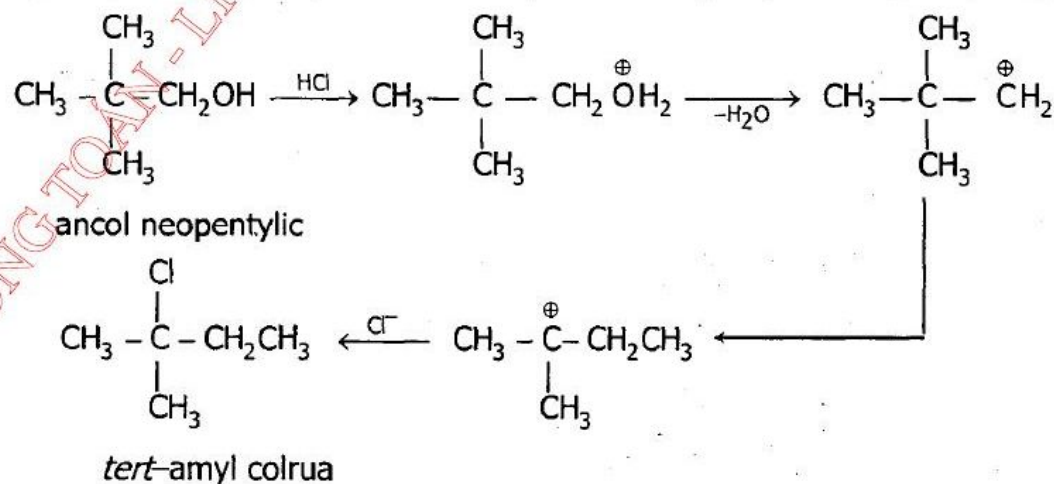


Đây là phản ứng este hóa giữa ancol và axit vô cơ, muốn cân bằng chuyển dịch sang phải, người ta thường dùng H_2SO_4 đặc hoặc ZnCl_2 khan để hút nước và làm xúc tác tăng tốc độ phản ứng. Khả năng phản ứng giảm theo thứ tự:

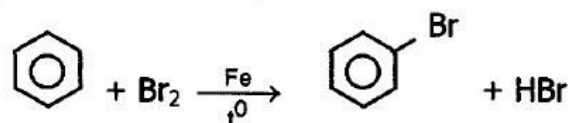


Theo thứ tự trên thì HCl có khả năng phản ứng kém nhất khi tác dụng với ancol bậc I và bậc II, nó chỉ phản ứng khi thêm ZnCl_2 khan. Hỗn hợp axit HCl đặc và ZnCl_2 khan gọi là thuốc thử Lucas, dùng để phân biệt nhanh các bậc của ancol.

Trong các phản ứng trên, khi có điều kiện có thể xảy ra phản ứng chuyển vị:



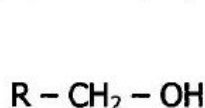
1.6.5. Halogen hóa vòng thơm



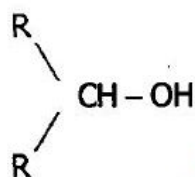
2. Monoancol

2.1. Phân loại

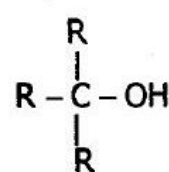
- Monoancol là những hợp chất hữu cơ có một nhóm hydroxyl (OH) liên kết với nguyên tử cacbon no trong gốc hidrocarbon (R).
- Nếu gốc R no tạo thành dãy đồng đẳng $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n \geq 1$) gọi là ankanol.
- Nếu gốc R không no ta có ancol không no, ví dụ ankenol, ankino,...
- Nếu gốc R thơm ta có ancol thơm, ví dụ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.
- Nhóm OH đính với nguyên tử cacbon bậc một, bậc hai hay bậc ba ta có ancol bậc I, bậc II hay bậc III. Ví dụ:



ancol bậc I



ancol bậc II

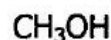


ancol bậc III

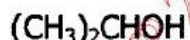
2.2. Danh pháp

a) Tên thông thường: ancol + tên gốc hidrocarbon + ic

Ví dụ:



ancol metylic



ancol isopropylic



ancol allylic



ancol benzylic

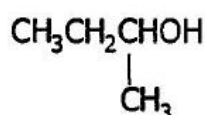
b) Tên IUPAC: Vị trí chỉ mạch nhánh + tên mạch nhánh + tên mạch chính + vị trí nhóm chức + ol

- Mạch chính được quy định là mạch cacbon dài nhất có chứa nhóm OH và chứa liên kết bội (ancol không no).
- Đánh số mạch nhánh bắt đầu từ phía gần nhóm OH hơn.

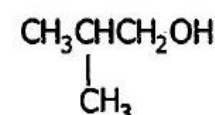
Ví dụ:



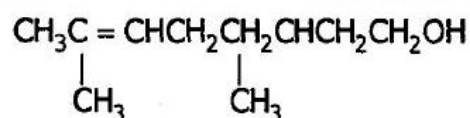
butan-1-ol



butan-2-ol



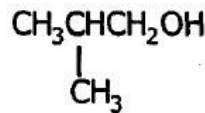
2-metylpropan-1-ol



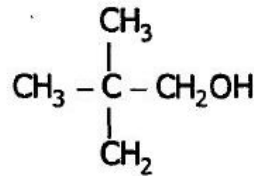
3,7-đimetyloct-6-en-1-ol

(xitronelol trong tinh dầu sả)

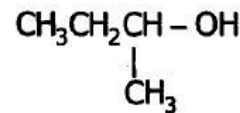
c) Một số tên thông thường vẫn được IUPAC sử dụng:



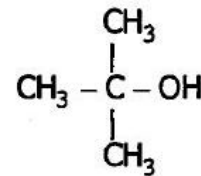
ancol isobutylic



ancol neopentyl

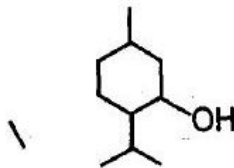


ancol sec-butylic



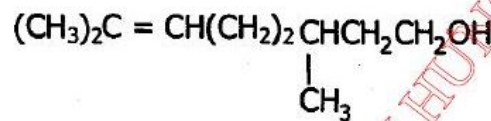
ancol tert-butylic

d) Một số ancol thiên nhiên, IUPAC vẫn sử dụng tên thông thường:



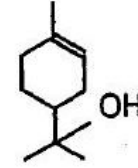
mentol

(tinh dầu bạc hà)



xitronenol

(tinh dầu sả, dầu hoa hồng)

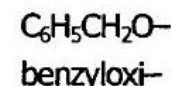
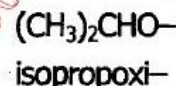
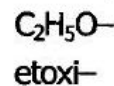
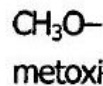


α -tecpineol

(tinh dầu hoa tử đinh hương)

e) Tên gốc ancol RO-

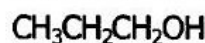
Tên gốc RO- là tổ hợp tên của gốc R và hậu tố oxi: Ví dụ:



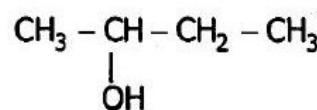
2.3. Đồng phân

a) Đồng phân cấu tạo

- Đồng phân vị trí nhóm OH



butan-1-ol

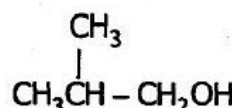


butan-2-ol

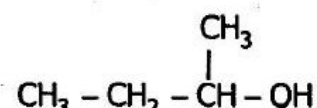
- Đồng phân mạch cacbon



butan-1-ol

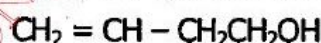


2-metylpropan-1-ol

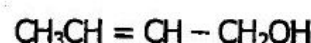


butan-2-ol

- Đồng phân vị trí liên kết bội

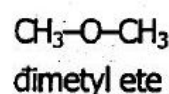
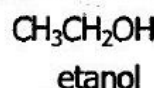


but-3-en-1-ol



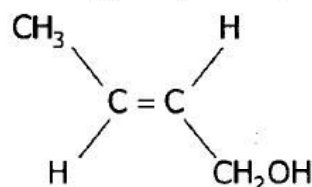
but-2-en-1-ol

- Đồng phân nhóm chức

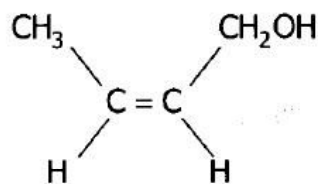


b) Đồng phân cấu hình (không gian)

- Đồng phân hình học

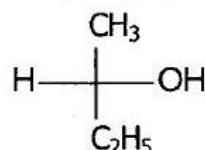


(E)-but-2-en-1-ol

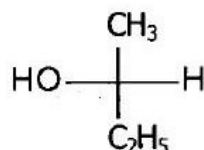


(Z)-but-2-en-1-ol

- Đồng phân quang học

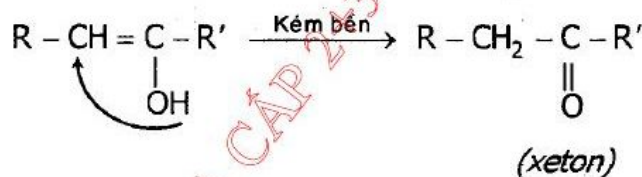
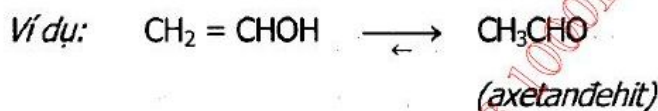
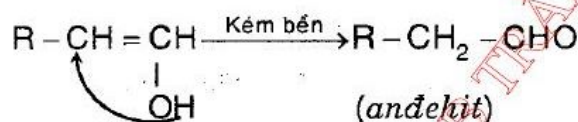


(S)-butan-2-ol



(R)-butan-2-ol

• Khi nhóm hiđroxyl liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon không no (enol) thường không bền, dễ đồng phân hóa thành hợp chất cacbonyl tương ứng:



2.4. Tính chất vật lí

• Phân tử ancol chứa nhóm OH nên phân tử phân cực và có liên kết hiđro giữa ancol với nước nên thực tế ba ancol đầu dãy tan vô hạn trong nước và độ tan giảm dần khi số nguyên tử cacbon trong gốc R tăng lên.

• Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của ancol đều lớn hơn của các hiđrocacbon tương ứng vì giữa chúng tồn tại liên kết hiđro liên phân tử, và tăng theo sự tăng dần phân tử khối của ancol.

• Các đồng phân mạch nhánh có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp hơn các đồng phân mạch thẳng do sự giảm diện tích bề mặt phân tử và độ bền liên kết hiđro.

2.5. Thông tin về phổ

• Các ancol no không hấp thụ ở vùng tử ngoại gần và khả kiến, nên có thể dùng làm dung môi để đo phổ electron.

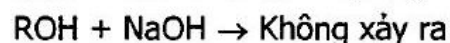
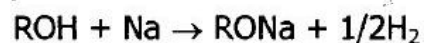
• Trên phổ hồng ngoại, dao động đặc trưng của O – H tự do ở khoảng

3620 cm^{-1} , khi có liên kết hiđro sẽ xuất hiện một dải rộng ở khoảng 3350 cm^{-1} . Nhờ phổ hồng ngoại ta có thể nhận ra sự có mặt nhóm $-\text{OH}$ và phân biệt $-\text{OH}$ tự do với $-\text{OH}$ có liên kết hiđro.

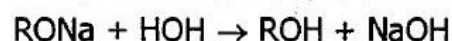
- Tín hiệu cộng hưởng từ của proton nhóm OH nằm trong vùng 0,5 – 5,0 ppm, phụ thuộc cấu tạo của nhóm hiđrocacbon và dung môi.

2.6. Tính chất hóa học

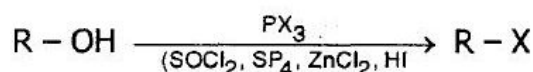
2.6.1. Tính axit yếu



→ RONA là một bazơ mạnh, thủy phân hoàn toàn trong nước:



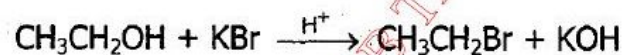
2.6.2. Phản ứng thế nucleophin



Tùy thuộc vào cấu trúc gốc R mà phản ứng chạy theo cơ chế $\text{S}_\text{N}1$ hoặc $\text{S}_\text{N}2$.

Ví dụ:

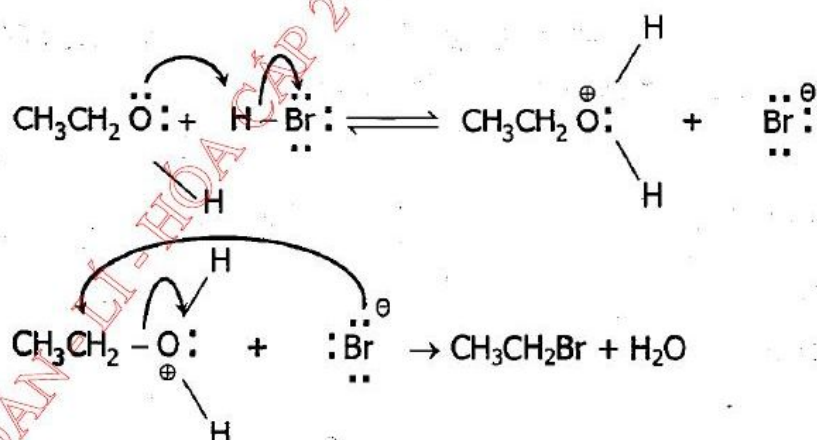
- Phản ứng của etanol với KBr



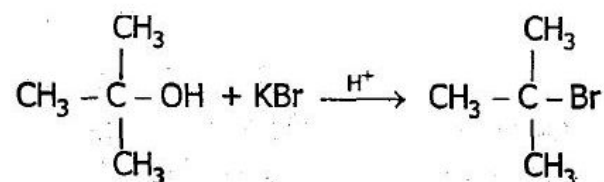
etanol

etyl bromua

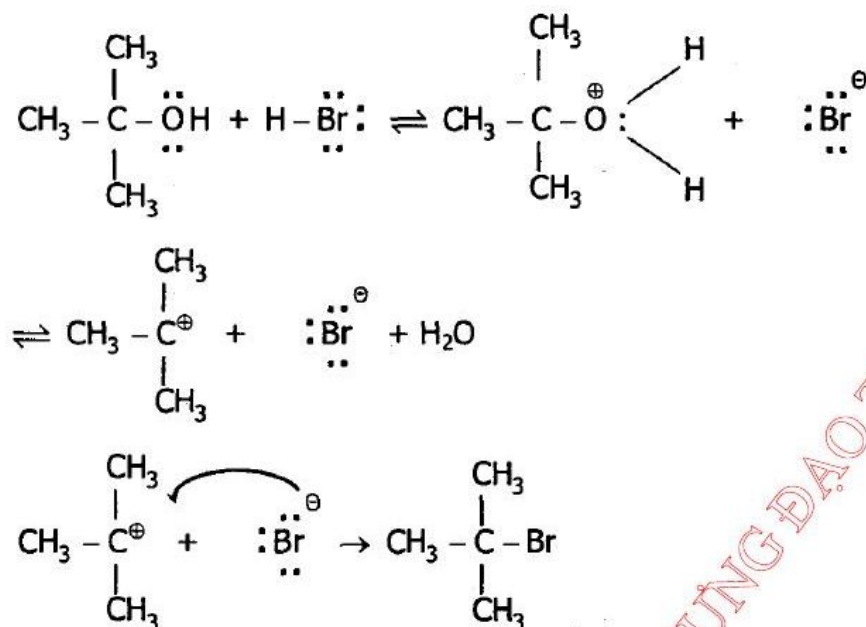
Phản ứng chạy theo cơ chế $\text{S}_\text{N}2$:



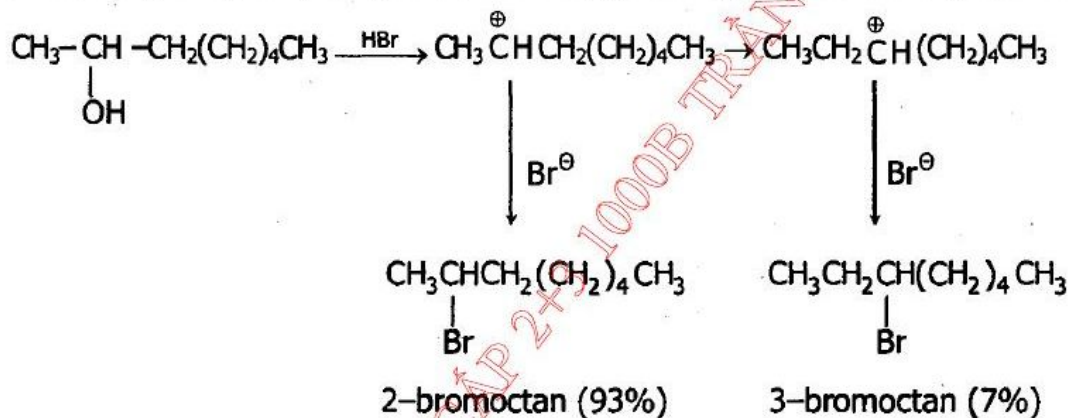
- Phản ứng của *tert*-butanol với KBr



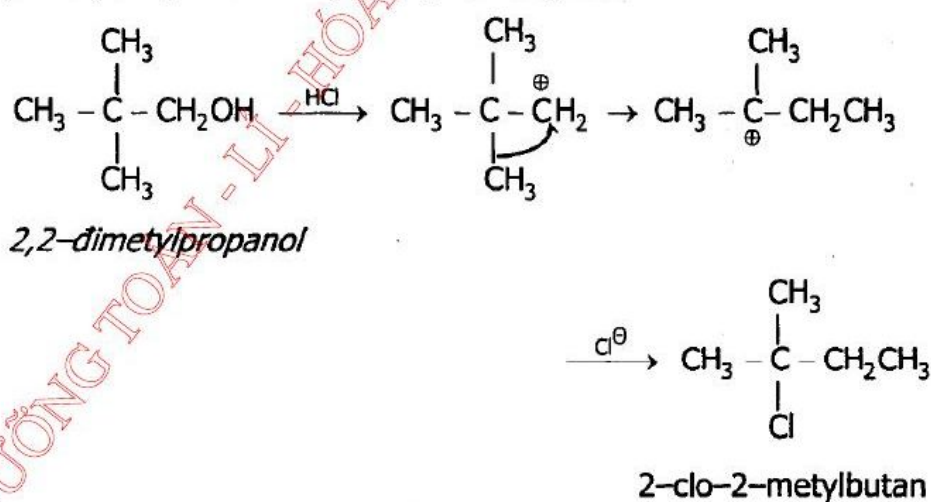
Phản ứng chạy theo cơ chế $\text{S}_\text{N}1$



Đôi khi xảy ra sự chuyển vị nhóm thế trong phản ứng thế ancol như phản ứng sau:



hoặc chuyển vị nhóm ankyl như phản ứng sau:



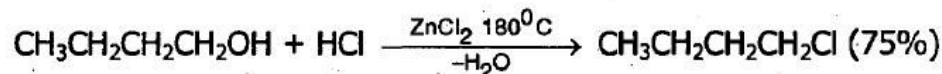
• Khả năng phản ứng của ancol và HX giảm dần theo thứ tự:

ancol bậc III > ancol bậc II > ancol bậc I

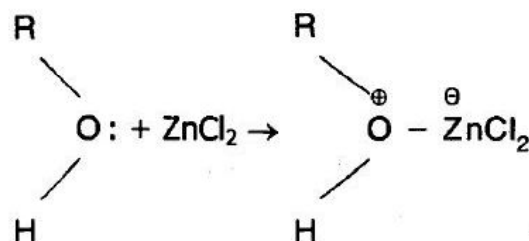
HI > HBr > HCl

Để tránh thủy phân, người ta thường dùng khí HX có kèm theo chất hút nước.

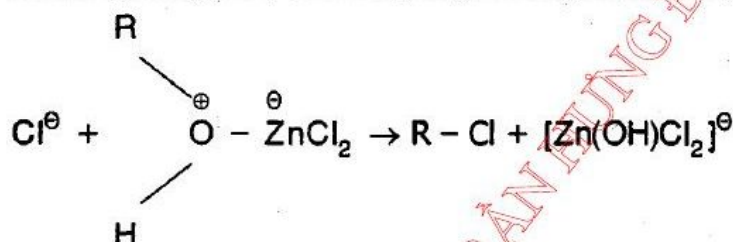
Ancol bậc I phản ứng với HCl đặc khi có chất xúc tác $ZnCl_2$ (hỗn hợp HCl đặc + $ZnCl_2$ khan gọi là thuốc Lucas) xảy ra theo sơ đồ:



Ở đây ancol là một bazơ và $ZnCl_2$ là một axit nên có tương tác với nhau:

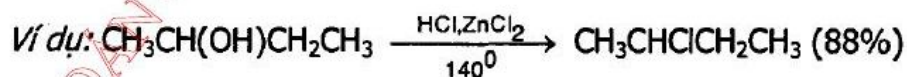
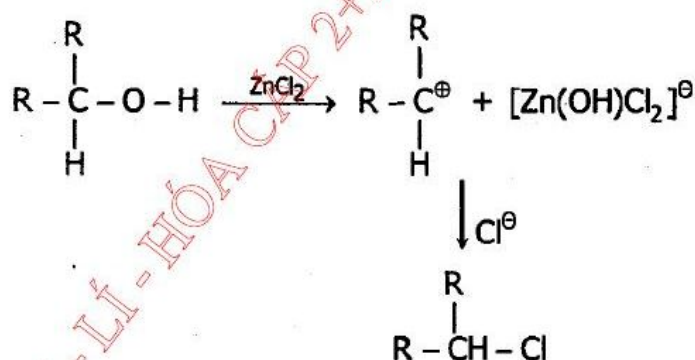


Khi anion $Cl^{\ominus}$ tấn công vào gốc R, oxi mang điện dương sẽ dễ dàng đi ra:

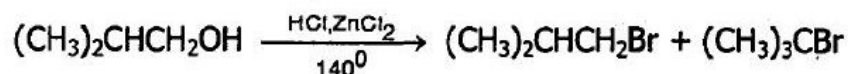


Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 nhưng tương đối chậm hơn S_N2 bình thường.

Ancol bậc II khi có mặt thuốc thử Lucas, phản ứng xảy ra dễ dàng hơn so với ancol bậc I. Phản ứng có thể xảy ra theo S_N2 , nhưng ưu tiên S_N1 :



Phản ứng theo cơ chế S_N1 luôn kèm theo sự chuyển vị tạo ra hỗn hợp các sản phẩm:



Ancol bậc III phản ứng với thuốc thử Lucas rất nhạy. Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 . Như vậy, ta có thể dùng thuốc thử Lucas để phân biệt ancol các bậc khác nhau:

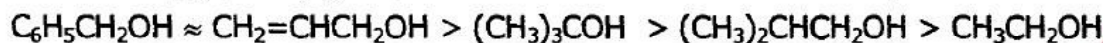
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

– Ancol bậc III phản ứng nhanh ở nhiệt độ phòng, có hiện tượng tách lớp (do tạo dẫn xuất halogen không tan).

– Ancol bậc II phản ứng chậm sau khoảng 5 phút, có hiện tượng vẩn đục.

– Ancol bậc I hoàn toàn không phản ứng ở nhiệt độ phòng, dung dịch trong suốt.

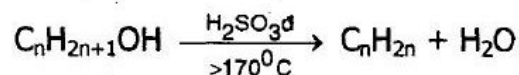
Khả năng phản ứng với thuốc thử Lucas như sau:



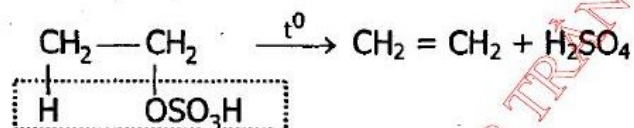
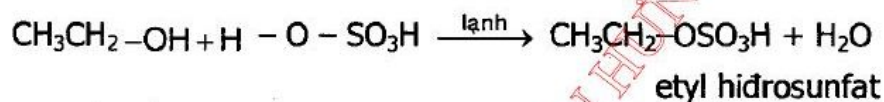
2.6.3. Phản ứng tách nước

a) Từ một phân tử ankanol tạo anken

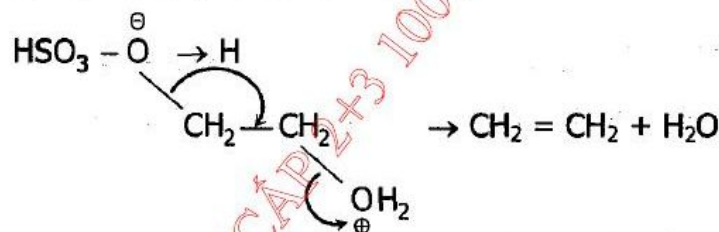
- Xúc tác: axit sulfuric đặc ở 170°C hoặc oxit nhôm ở 400°C.



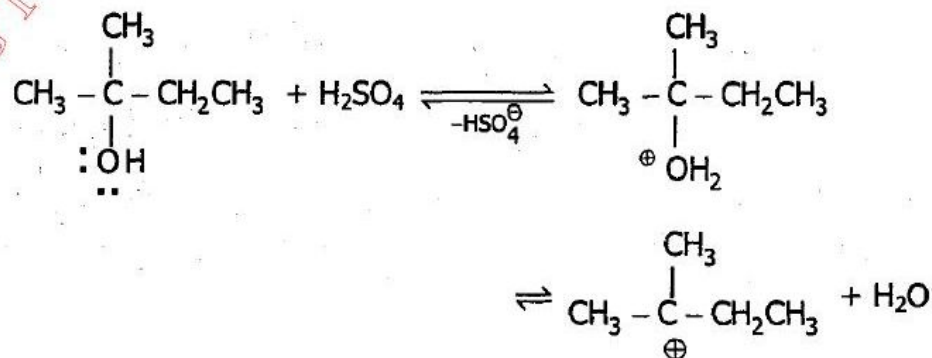
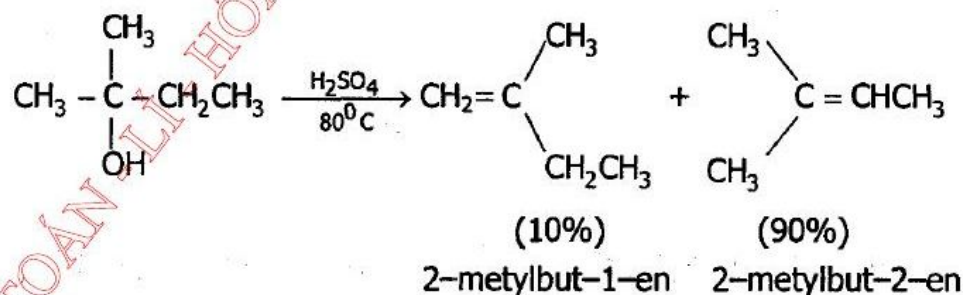
- Phản ứng qua trung gian của sản phẩm cộng với H₂SO₄

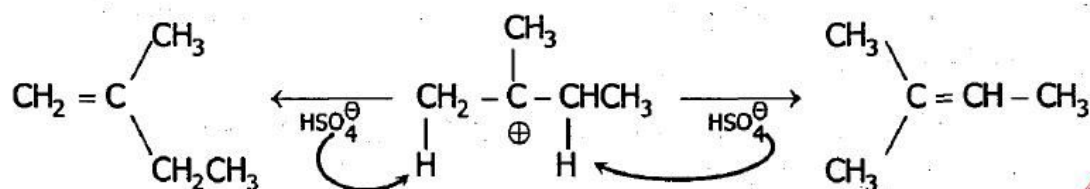


- Phản ứng của etanol chạy theo cơ chế E₂

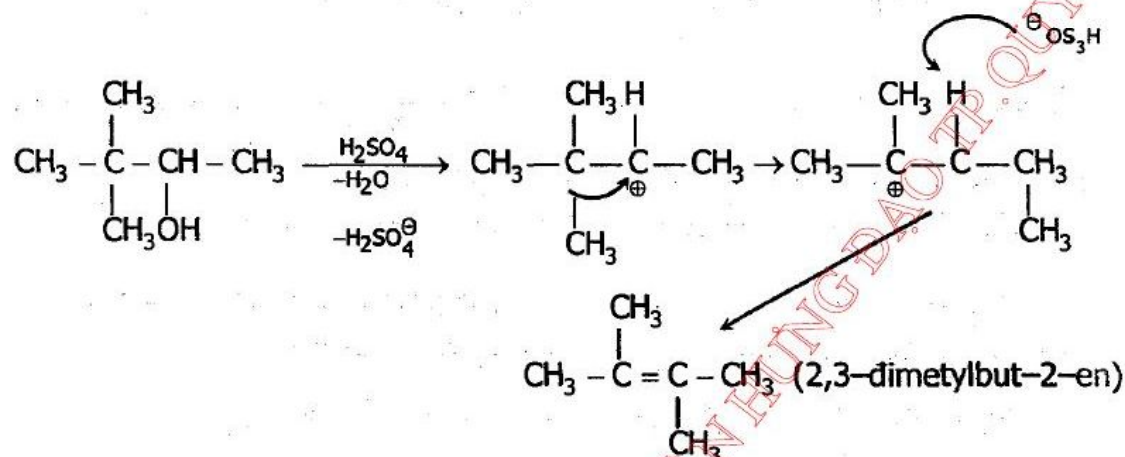


- Phản ứng của ancol bậc II, bậc III (xúc tác axit) chạy theo cơ chế E₁

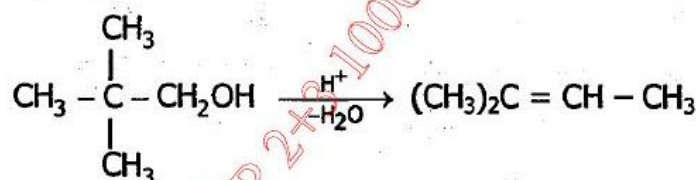




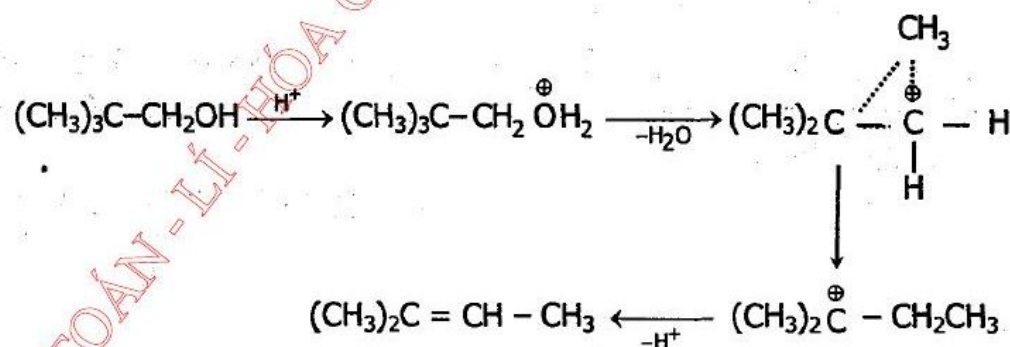
- Có thể xảy ra chuyển vị nhóm anky



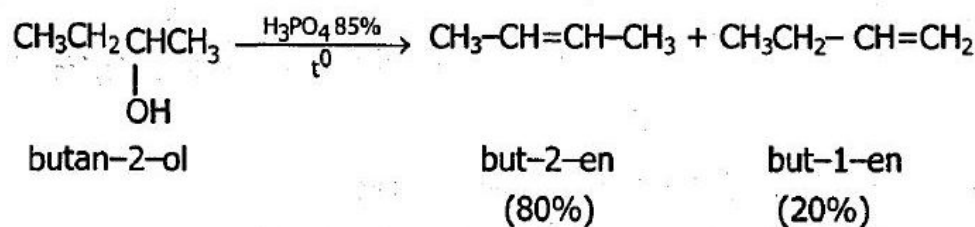
- Đối với những ancol có gốc hiđrocacbon phân nhánh, không còn H ở cacbon bên cạnh nhóm C-OH, phản ứng tách nước sẽ chuyển vị tạo anken có nối đôi dịch vào phía trong mạch.



Cơ chế phản ứng như sau:



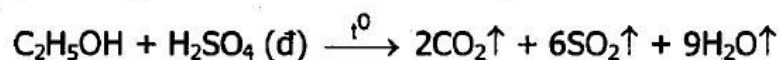
- Phản ứng tách nước tuân theo quy tắc Zaiex: "Nhóm -OH bị tách cùng với nguyên tử H ở cacbon bên cạnh có bậc cao hơn".



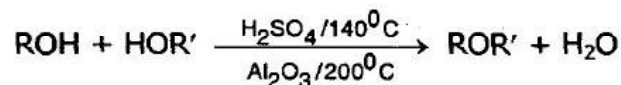
Anken sinh ra thường ở dạng đồng phân *trans*.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

• Khi đun nóng ancol với H_2SO_4 đậm đặc ở 170°C , một phần ancol bị oxi hóa thành CO_2 theo phản ứng:

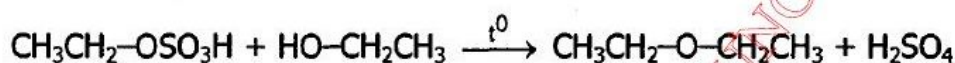
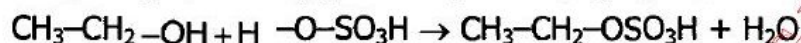


b) Từ 2 phân tử ancol tạo thành ete

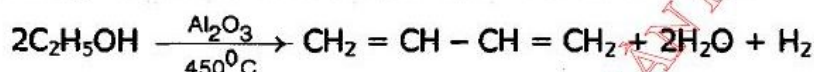


• Nếu có x ancol khác nhau sẽ tạo tối đa $\frac{x(x+1)}{2}$ ete trong đó có x ete đối xứng.

• Phản ứng cũng qua trung gian sản phẩm cộng H_2SO_4

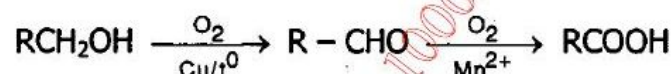


c) Nếu đồng thời tách nước và tách hiđro sẽ cho ankadien:



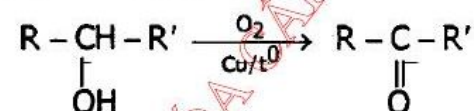
2.6.4. Phản ứng oxi hóa không hoàn toàn

a) Ancol I $\xrightarrow{[\text{O}]}$ Anđehit $\xrightarrow{[\text{O}]}$ Axit

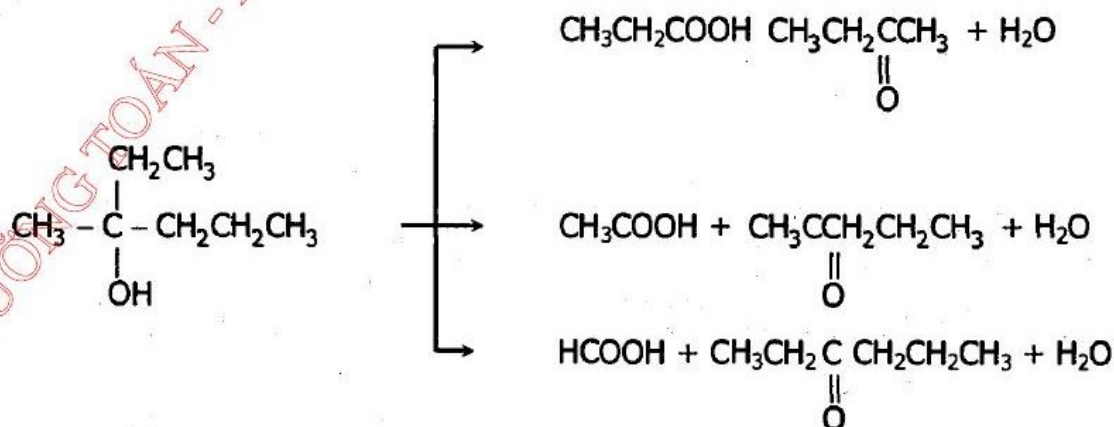


Có thể dùng tác nhân oxi hóa mạnh như KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,...

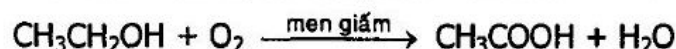
b) Ancol bậc II $\xrightarrow{[\text{O}]}$ xeton $\xrightarrow{\text{oxi hóa cắt mạnh}}$ các axit



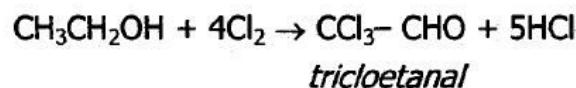
c) Ancol bậc III bền với các chất oxi hóa trong môi trường trung tính và môi trường kiềm, trong môi trường axit bị oxi hóa cắt mạnh thành hỗn hợp axit cacboxylic và xeton. Ví dụ:



d) Có thể oxi hóa ancol etylic bằng xúc tác men:

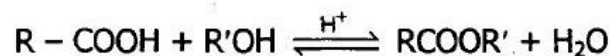


e) Nếu oxi hóa ancol etylic với halogen như Cl_2 thì ngoài quá trình oxi hóa còn xảy ra quá trình thế để tạo cloral (tricloetanal) có nhiều ứng dụng (điều chế DDT,...):

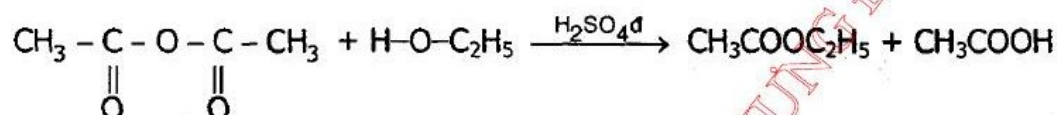


2.6.5. Phản ứng este hóa với axit

a) Với axit cacboxylic



• Nếu thay axit bằng anhidrit axit $(\text{RCO})_2\text{O}$ hoặc axyl clorua RCOCl thì sự tạo thành este sẽ thuận lợi hơn:

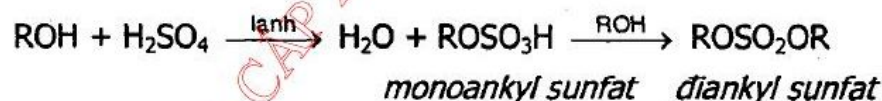


• Các phản ứng este hóa đều thuận nghịch không hoàn toàn. Muốn phản ứng thuận (este hóa) xảy ra với hiệu suất cao phải dùng H_2SO_4^d xúc tác và hút nước để làm chuyển dịch cân bằng. Muốn phản ứng nghịch (thủy phân este) xảy ra hoàn toàn, phải thêm kiềm để trung hòa axit làm chuyển dịch cân bằng.

• Khả năng phản ứng:

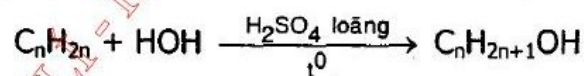
Ancol bậc I	>	bậc II	>	bậc III
(phản ứng chậm, không hoàn toàn)		(rất chậm)		(hầu như không xảy ra)

b) Với axit vô cơ

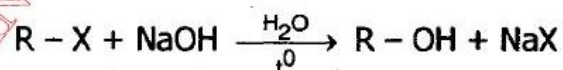


2.7. Điều chế monoancol

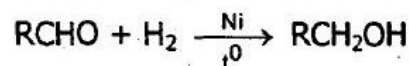
2.7.1. Cộng hợp H_2O vào anken



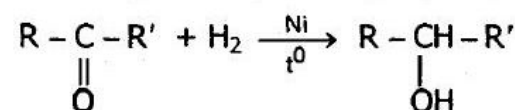
2.7.2. Thủy phân dẫn xuất halogen trong môi trường kiềm



2.7.3. Hidro hóa anđehit hoặc xeton



(anđehit) (ancol bậc I)

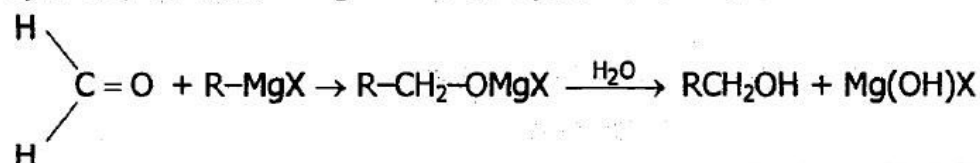


(xeton) (ancol bậc II)

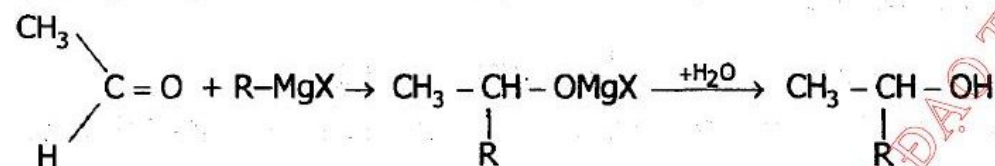
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

2.7.4. Cộng hợp chất cơ magie vào nhóm cacbonyl

a) *Andehit fomic + RMgX → Ancol bậc I*

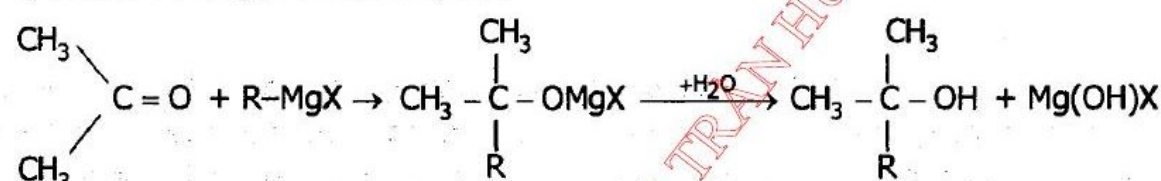


b) *Đồng đẳng andehit fomic + RMgX → Ancol bậc II*

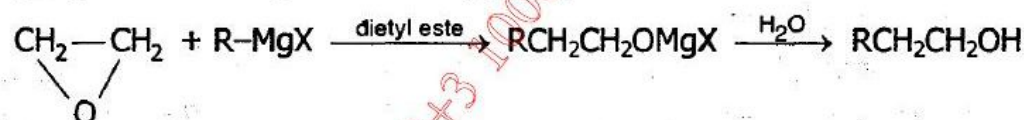


+ Mg(OH)X

c) *Xeton + R-MgX → Ancol bậc III*

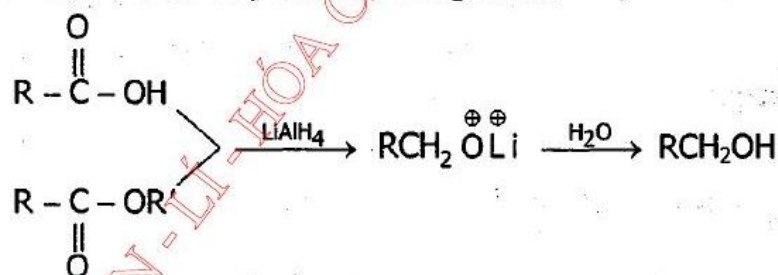


2.7.5. Cộng hợp chất cơ magie etilenoxít (epoxít)

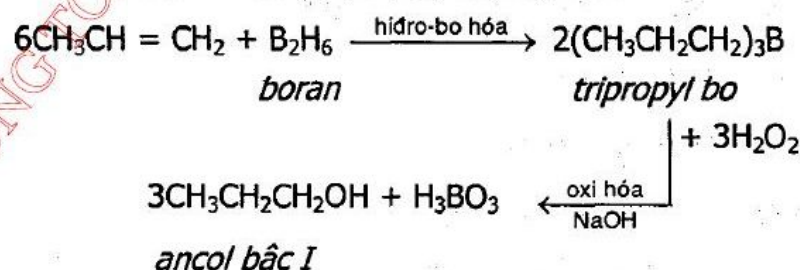


+ Mg(OH)X

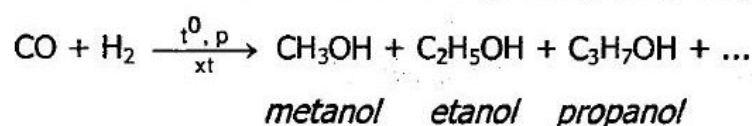
2.7.6. Khử hóa RCOOH hay RCOOR' bằng LiAlH₄

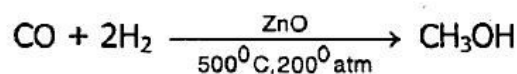


2.7.7. Hidro – bo hóa anken rồi oxi hóa triankyl – bo



2.7.8. Đi từ khí cacbon monooxit và hidro (phương pháp công nghiệp)





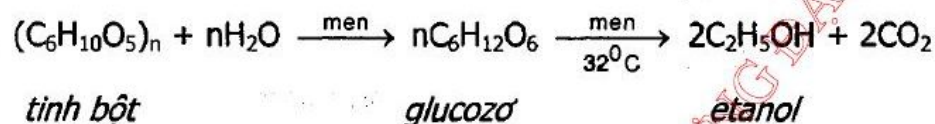
2.7.9. Tổng hợp oxo (phương pháp công nghiệp)

Đi từ anken, khí CO và H₂ có mặt xúc tác phức kim loại chuyển tiếp như Fe(CO)₅, Co(CO)₈, ... cho hỗn hợp đồng phân ancol:

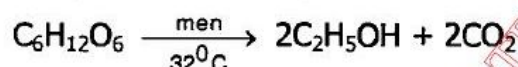
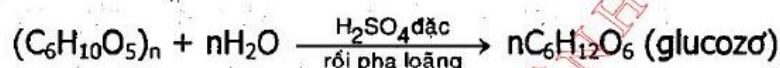


2.7.10. Lên men rượu

a) Trong công nghiệp, ancol etylic được điều chế theo phương pháp lên men tinh bột:



b) Thủy phân xenlulozơ



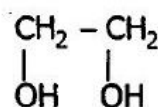
3. Poliancol

3.1. Cấu tạo

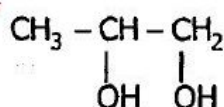
- Poli ancol là hợp chất hữu cơ có nhiều nhóm –OH liên kết với những nguyên tử cacbon khác nhau.

- Nếu hai nhóm –OH dính vào hai nguyên tử cacbon liền nhau, ta có *vic-diol*.

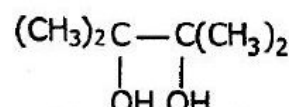
Ví dụ:



etan-1,2-diol
(etylen glicol)

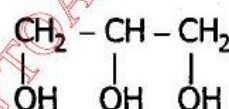


propan-1,2-diol
(propylen glicol)

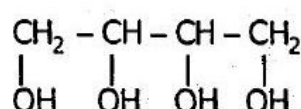


hexan-3,4-diol
(pinacol)

- Nếu có nhiều nhóm –OH dính vào các nguyên tử cacbon cạnh nhau ta có *vic-poliol*. Ví dụ:



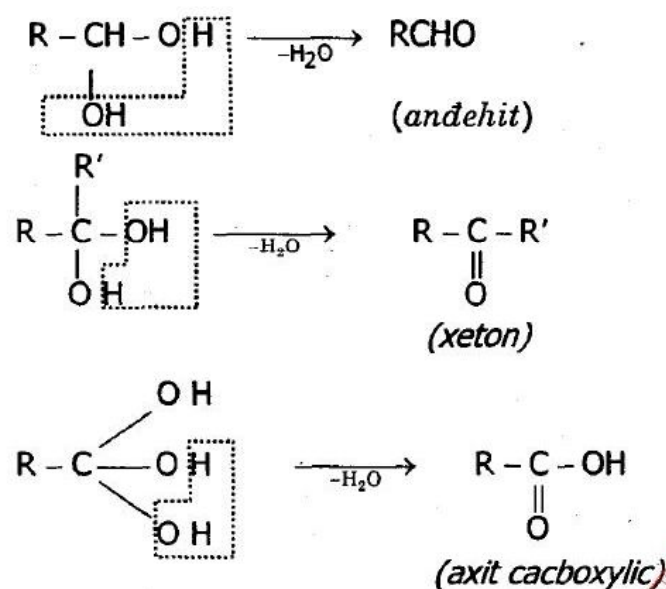
propan-1,2,3-triol
(glixerol)



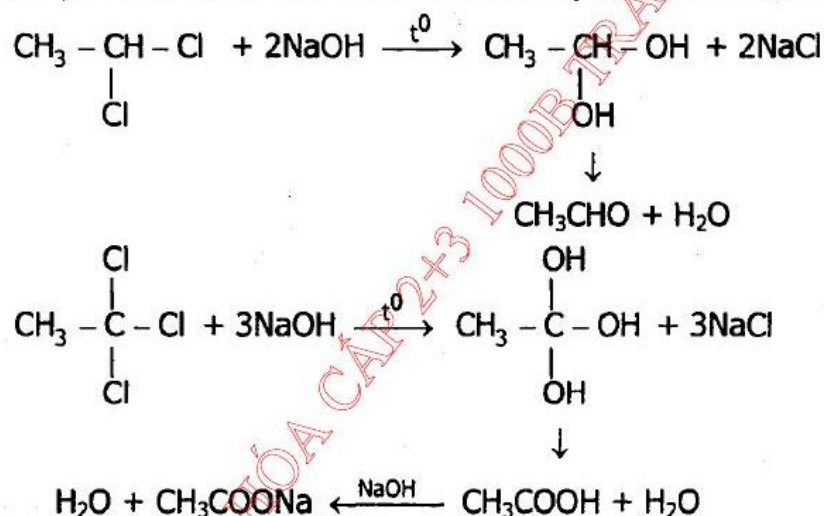
butan-1,2,3,4-tetraol
(eritritol)

- Nếu nhiều nhóm –OH cùng dính vào một nguyên tử cacbon ta gọi là *gem-poliol* (*gem-diol*, *gem-triol*, ...). Các *gem-poliol* thường kém bền, chỉ tồn tại trong dung dịch nước, khi bị phân lập sẽ tự tách nước tạo hợp chất cacbonyl hoặc axit cacboxylic bền hơn.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



Ví dụ: Khi thủy phân 1,1-đicloetan hoặc 1,1,1-tricloetan trong môi trường kiềm, sẽ thu được sản phẩm là anđehit axetic và axit axetic (hoặc muối axetat natri):



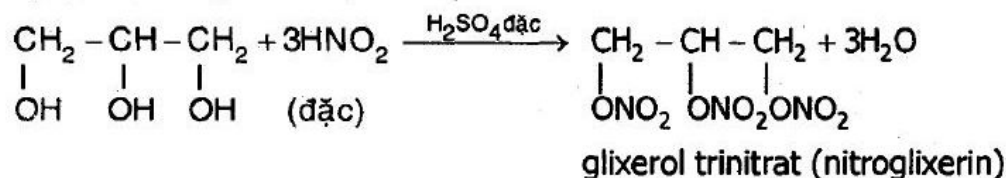
3.2. Tính chất vật lí

- Các ankadiol là những chất lỏng sánh, tan nhiều trong nước, có nhiệt độ sôi cao và tỉ khối lớn hơn monoanol. Các ankadiol có nhiệt độ đóng băng thấp nên được dùng làm chất chống đông.
- Glixerol là chất lỏng sánh đặc, không màu, tan vô hạn trong nước, sôi ở 290°C, vị ngọt, hút ẩm (dùng trong công nghiệp da, mực in, kem đánh răng).

3.3. Tính chất hóa học

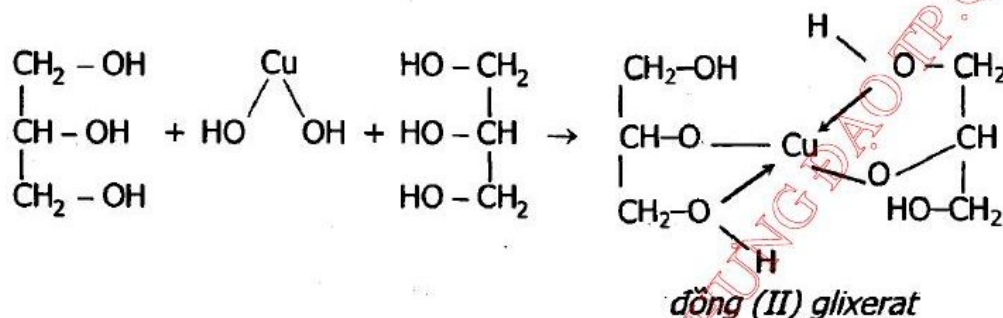
3.3.1. Phản ứng tương tự monoanol

- Tác dụng với kim loại kiềm: Tùy vào nhiệt độ thí nghiệm có thể có một hay nhiều nhóm -OH tham gia phản ứng.
- Tác dụng với axit (este hóa)



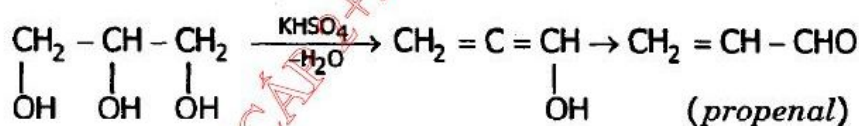
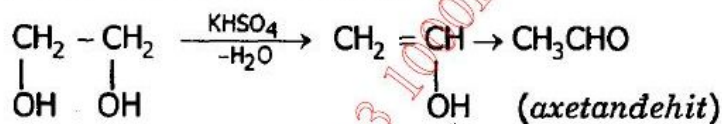


Sự có mặt nhiều nhóm trong phân tử vic-poliol làm tăng độ phân cực của liên kết OH và do đó làm tăng tính linh động của nguyên tử H trong nhóm OH. Các vic-poliol dễ hòa tan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo dung dịch phức màu xanh da trời.



Phản ứng này dùng để nhận biết các vic-poliol.

Dưới tác dụng của chất hút nước mạnh như KHSO_4 , etylenglicol và glixerol dễ bị mất nước tạo thành axetanđehit và propenal.

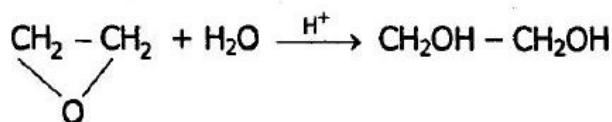


Tùy theo điều kiện oxi hóa (chất oxi hóa) ta có thể thu được sản phẩm là anđehit, axit hoặc CO_2 . Ví dụ glixerol có thể bị oxi hóa thành:

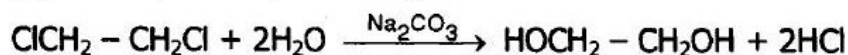
- $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CHO}$: glixerandehit
- $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$: axit glixeric
- $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$: axit propandioic
- CO_2 và H_2O

3.4.1. Điều chế ankadiol

a) Thủy phân etilen oxit

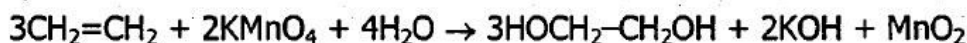


b) Thủy phân dẫn xuất 1,2-dihalo gen

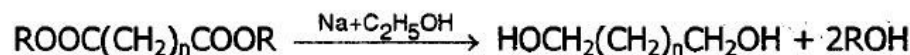


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

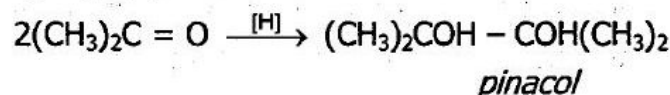
c) Oxi hóa anken



d) Khử este của axit đicacboxylic (phương pháp Buvon –Blăng)

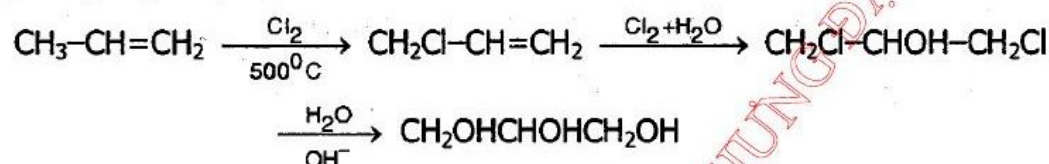


e) Ngưng tụ pinacol

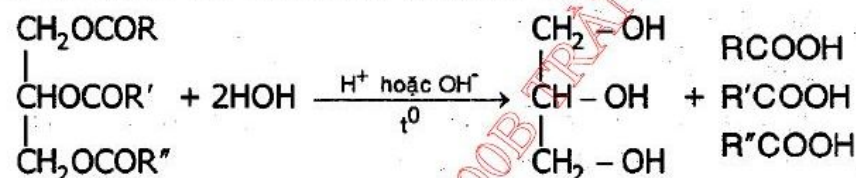


4.2. Điều chế glixerol

a) Tổng hợp từ propen



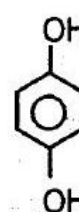
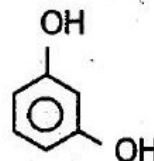
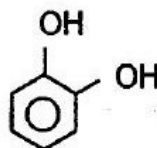
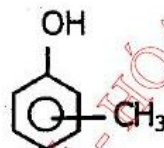
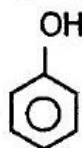
b) Thủy phân dầu mỡ động thực vật (chất béo)



4. Phenol

4.1. Danh pháp

- Phenol là hợp chất hữu cơ có một hay nhiều nhóm hiđrôxyl (OH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon trong vòng benzen.
- Một số chất tiêu biểu



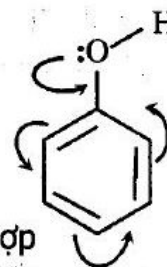
phenol *o*-, *m*-, *p*-crezol pirocatechol resoxinol hidroquinon
(benzenol) (các metylphenol) (benzen-1,2-điol) (benzen-1,3-điol) (benzen-1,4-điol)

- Gốc $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ – được gọi là phenoxi.
- Gốc C_6H_5 – được gọi là phenyl.

4.2. Cấu tạo

Nhóm OH là nhóm đẩy electron làm tăng mật độ electron trên nhân benzen, đặc biệt tại các vị trí *o*- và *p*-, do đó làm tăng tính linh động của nguyên tử H ở các vị trí này, làm cho chúng dễ bị thế.

Gốc phenyl C_6H_5 – hút electron rất mạnh nhờ hiệu ứng liên hợp $p-\pi$ làm cho độ phân cực của liên kết O – H tăng lên (so với ancol), do đó phenol thể hiện tính axit yếu.



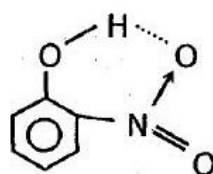
• Liên kết C – O ở phenol rất bền do cặp electron tự do ở O dịch chuyển về phía vòng benzen làm cho độ dài liên kết C – O bị rút ngắn lại so với liên kết C – O của ancol. Do đó phenol không thể phản ứng với các axit halogenhidric.

4.3. Tính chất vật lí

• Phenol là chất rắn kết tinh, không màu, dễ bị oxi hóa trong không khí thành màu hồng nhạt, $t_{nc} = 43^{\circ}\text{C}$.

• Ở nhiệt độ thường ít tan trong nước, khi đun nóng (70°C) thì độ tan đạt tới vô hạn. Độc, có tính sát trùng, làm bỏng da.

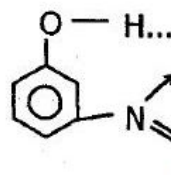
• Các đồng phân *meta* và *para* của nitrophenol có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy lớn hơn đồng phân *ortho*. Vì đồng phân *meta* và *para* có khả năng tạo liên kết hiđro liên phân tử, còn đồng phân *ortho* có liên kết hiđro nội phân tử nên làm giảm khả năng tạo liên kết hiđro liên phân tử.



liên kết hiđro nội phân tử

$t_{nc} (^{\circ}\text{C}) : 45,7$

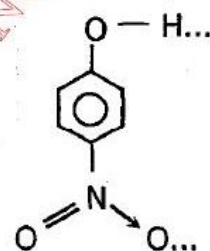
$t_s (^{\circ}\text{C}) : 214,5$



liên kết hiđro liên phân tử

97

216



liên kết hiđro liên phân tử

115

279

4.4. Thông tin về phổ

• Nhóm hiđroxyl của phenol hấp thụ tia hồng ngoại trong vùng từ $3610\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. Khi có liên kết hiđro, dao động hóa trị của nhóm hiđroxyl hấp thụ ở vùng nhỏ hơn từ $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ nhưng pic có cường độ mạnh và rộng. Dao động hóa trị của liên kết C – O xuất hiện trong vùng từ $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$.

• Nhờ có sự liên hợp p – π nên phổ tử ngoại của phenol có cực đại hấp thụ ở 210 nm và 270 nm, lớn hơn so với cực đại tương ứng của benzen là 200 nm và 270 nm, lớn hơn so với cực đại tương ứng của benzen là 200 nm và 260 nm.

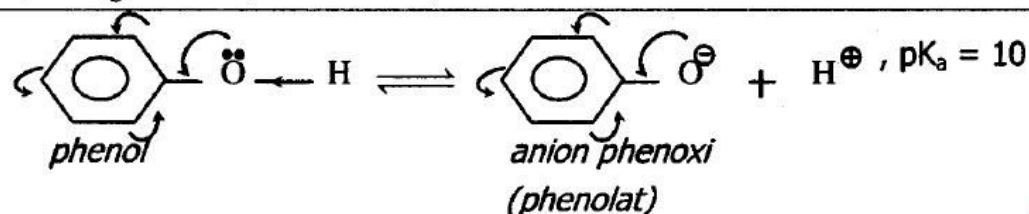
• Proton trong nhóm hiđroxyl của phenol cộng hưởng trong vùng $\delta = 4\text{--}12\text{ ppm}$, dịch chuyển về trường yếu hơn so với proton của ancol.

4.5. Tính chất hóa học

4.5.1. Phản ứng thế nguyên tử H trong nhóm OH và thế nhóm OH

a) Tính axit

• Phenol có tính axit mạnh hơn ancol nhưng lại yếu hơn so với axit cacboxylic: $pK_a(\text{CH}_3\text{OH}) = 16$, $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$ và $pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10$.



• Tính axit của phenol lớn hơn ancol là do ảnh hưởng của vòng benzen nên độ phân cực của nhóm OH trong phenol lớn hơn trong ancol. Mặt khác, tính ổn định anion phenolat bền hơn so với anion ancolat.

• Các nhóm thế có hiệu ứng hút e ($-I$ và $-C$) sẽ làm tăng tính axit của phenol còn có các nhóm thế có hiệu ứng đẩy e ($+I$ và $+C$) sẽ làm giảm tính axit. Ngoài ra, các nhóm thế ở vị trí khác nhau sẽ gây ảnh hưởng đến tính axit khác nhau.

• Sự phụ thuộc của tính axit vào vị trí các nhóm thế của phenol.

Nhóm thế	pK_a (ở 25°C)		
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
H	10,00	10,00	10,00
CH_3	10,29	10,09	10,26
Cl	8,49	9,02	9,38
CH_3O	9,98	9,65	19,21
CN	—	—	7,95
NO_2	7,17	8,28	7,15

• Phenol phản ứng với kim loại kiềm:



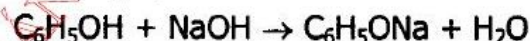
phenolat natri

• Phenolat của sắt tạo phức màu tím, dùng để nhận biết phenol:

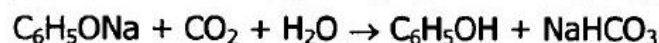


(dung dịch phức màu tím)

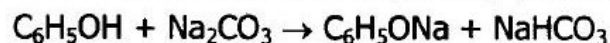
• Phản ứng với dung dịch kiềm:



• Phenol có $K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$ nhỏ hơn K_1 nhưng lớn hơn K_2 của axit cacbonic H_2CO_3 ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ và $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$) nên H_2CO_3 có thể đẩy phenol ra khỏi muối phenolat natri tạo ra muối NaHCO_3 (không tạo muối Na_2CO_3).



• Phenol có phản ứng với Na_2CO_3 nhưng không phản ứng với NaHCO_3



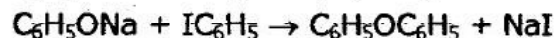
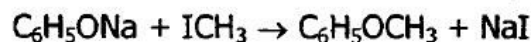
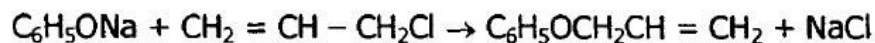
b) Phản ứng tạo ete $\text{C}_6\text{H}_5\text{OR}$

• Phenol không phản ứng trực tiếp với ancol để tạo ete vì mật độ electron trên nguyên tử oxi của phenol thấp hơn nhiều so với ancol đơn chức. Để thu được ete

C_6H_5OR người ta thường cho natri phenolat C_6H_5ONa phản ứng với dẫn xuất halogen RX :



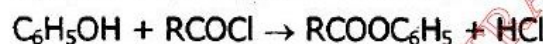
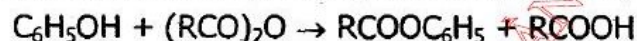
Ví dụ:



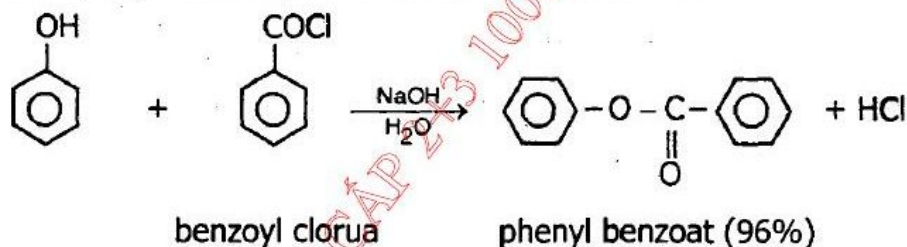
• Chú ý nếu xuất phát từ aryl halogenua XC_6H_5 tác dụng với natri ancolat $RONa$ thì phản ứng sẽ không xảy ra vì phản ứng của aryl halogenua không diễn ra theo cơ chế S_N1 hoặc S_N2 mà theo cơ chế aryl (tách - cộng).

c) Phản ứng tạo este $RCOOC_6H_5$

• Tuy có nhóm hydroxyl OH nhưng phenol rất khó tham gia phản ứng este hóa trực tiếp với axit $RCOOH$ và coi như không phản ứng. Để điều chế este của phenol người ta phải dùng dẫn xuất của axit như anhydrit axit hoặc clorua axit cho tác dụng với phenol trong môi trường bazơ ($NaOH$ hoặc piridin).

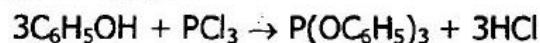


• Clorua axit được dùng nhiều hơn anhydrit axit, đặc biệt dùng clorua axit thơm có nhiều thuận lợi vì este tạo thành ít tan và kết tinh tốt.

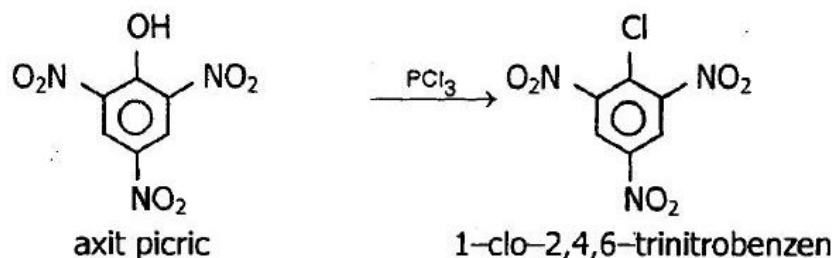


d) Phản ứng thế nhóm OH

• Liên kết $C-O$ trong phenol bền hơn trong ancol rất nhiều, nên phenol không tác dụng với HX trừ khi trong vòng benzen có nhóm hút electron. Với PCl_5 phenol có phản ứng nhưng hiệu suất rất thấp. Với PCl_3 , phenol chỉ tạo ra este của axit photphorơ mà không tạo ra C_6H_5Cl :



• Nếu trong phenol có nhiều nhóm hút electron thì có thể phản ứng với PCl_3 :

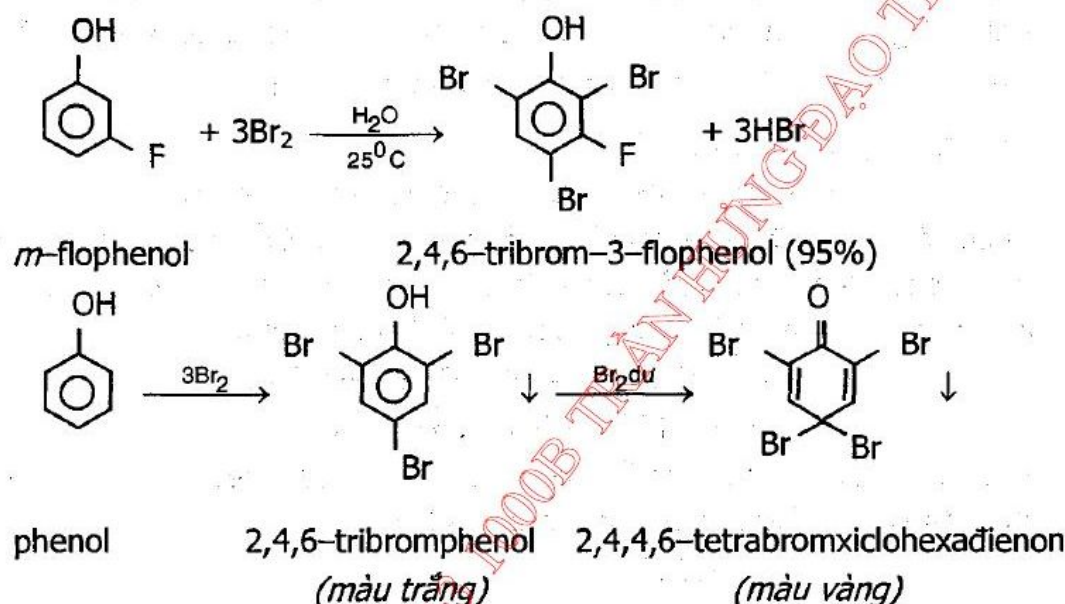


4.5.2. Phản ứng thế nguyên tử H trong vòng benzen

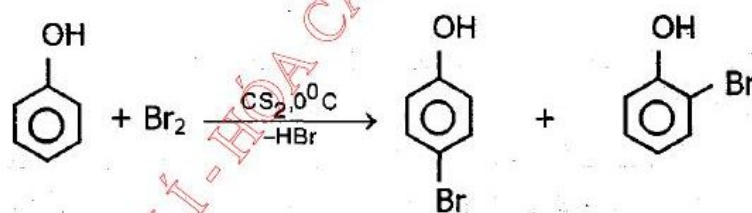
Do có nhóm OH đẩy electron (+C) nên mật độ electron trong vòng benzen tăng lên, đặc biệt tăng ở các vị trí *ortho* và *para*, nên các tác nhân thiếu hụt electron (tác nhân electrophin) dễ dàng tấn công vào nhân benzen. Phản ứng được gọi là phản ứng thế electrophin $S_E(\text{Ar})$.

a) Phản ứng brom hóa

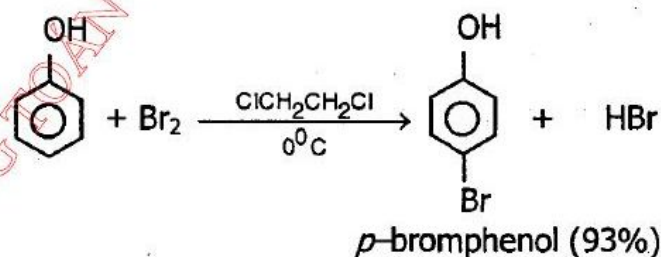
• Chỉ cần ở nhiệt độ phòng, brom trong nước đã có thể thế một lần vào ba vị trí trong nhân benzen của phenol. Ví dụ:



• Nếu brom hóa trong dung môi kém phân cực (CCl₄, CS₂, ...) thì phản ứng có thể dừng ở sản phẩm thế monobrom phenol:

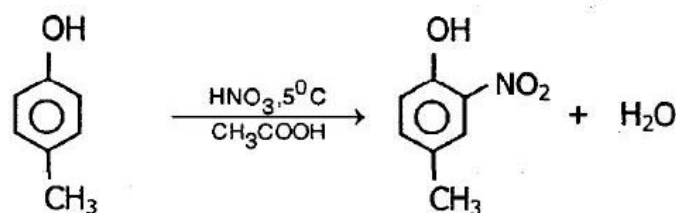
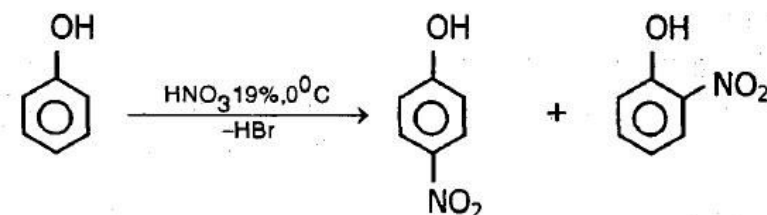


• Brom hóa trong 1,2-đicloetan sẽ ưu tiên tạo sản phẩm *p*-bromphenol



b) Phản ứng nitro hóa

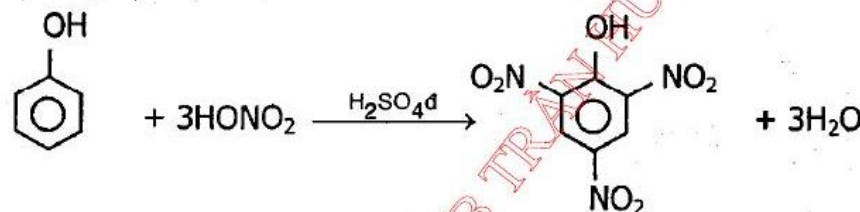
• Phản ứng nitro hóa phenol xảy ra dễ dàng hơn so với nitro hóa benzen. Phenol bị nitro hóa ở ngay 0°C bằng HNO₃ loãng (19%) tạo ra sản phẩm *o*- và *p*-nitrophenol.



p-crezol

4-metyl-2-nitrophenol
(73 – 77%)

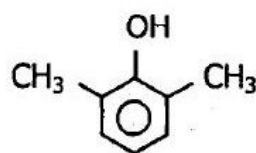
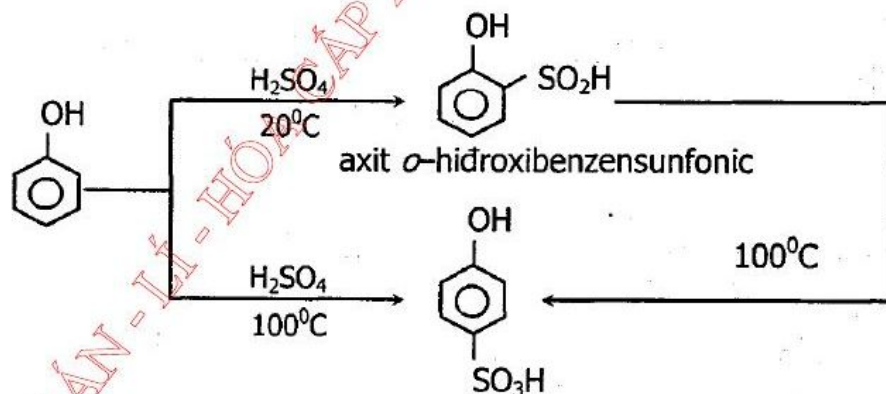
- Với hỗn hợp HNO₃ đặc và H₂SO₄ đặc dễ dàng thu được axit picric



2,4,6-trinitrophenol (axit picric)

c) Phản ứng sunfo hóa

Phản ứng sunfo hóa phenol xảy ra dễ dàng, sản phẩm là đồng phân *ortho* hay *para* phụ thuộc vào nhiệt độ.

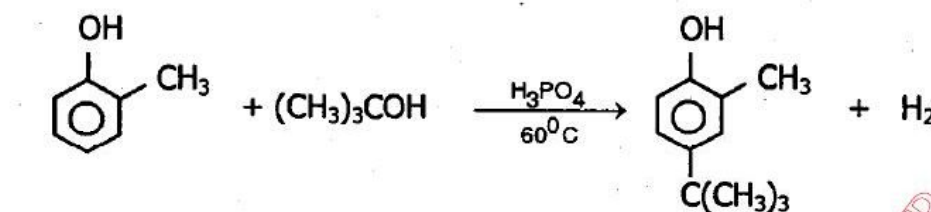


axit 4-hiđroxi-3,5-đimetyl benzensunfonic
(69%)

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

d) Phản ứng anky hóa

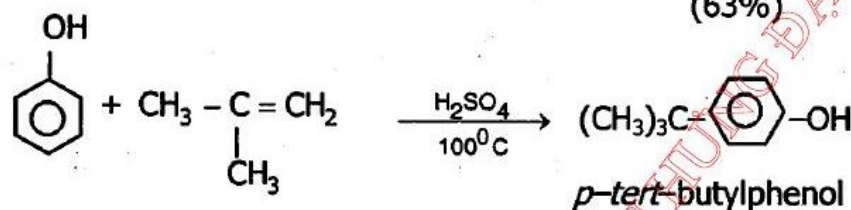
Phản ứng anky hóa phenol được thực hiện với ancol hoặc anken, khi có mặt axit làm xúc tác (không dùng AlCl_3 vì tạo ra muối không hoạt động ArOAlCl_2).



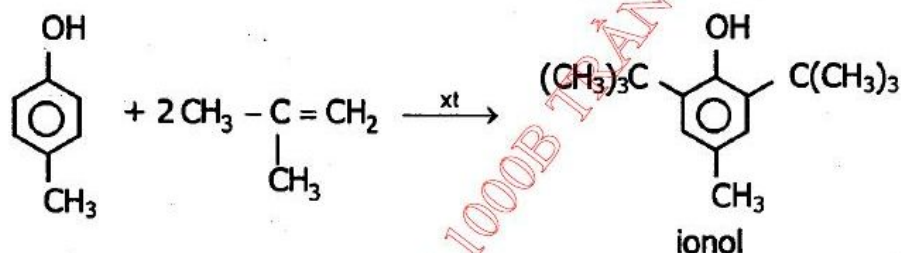
o-crezol

tert-butylancol

4-*tert*-butyl-2-metyl phenol
(63%)

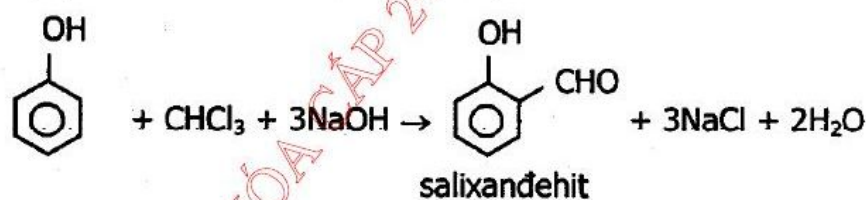


p-*tert*-butylphenol



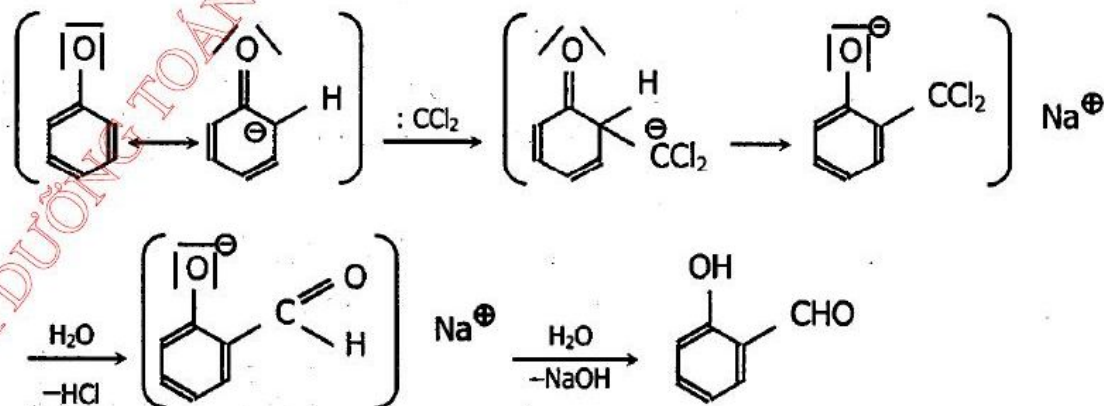
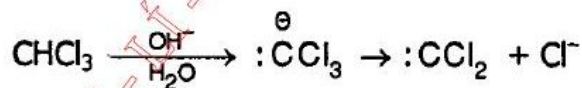
ionol

e) Phản ứng Reimer – Tiemann

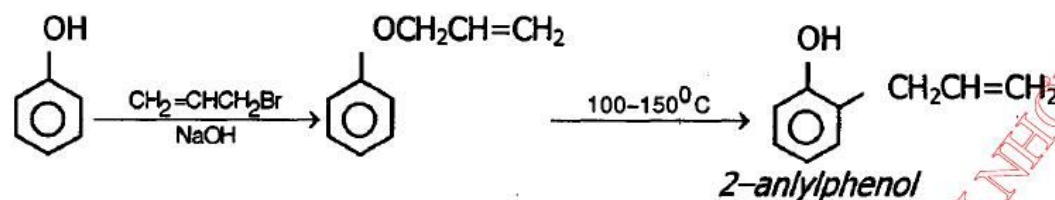


salixandehit

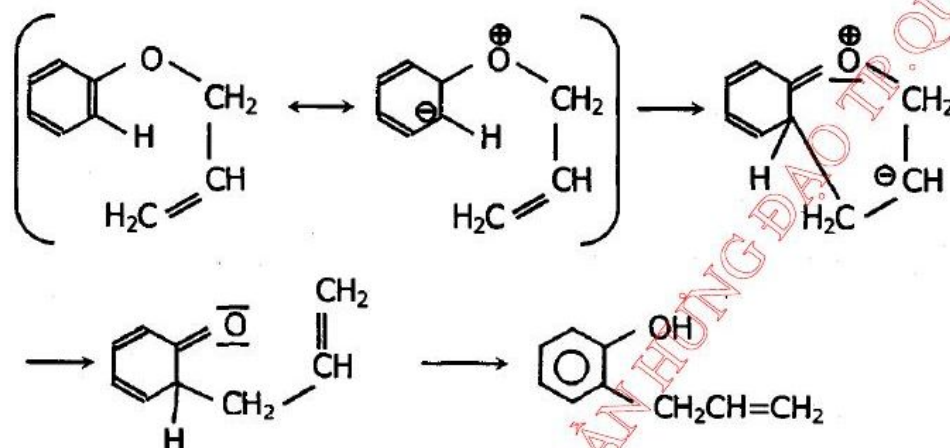
Cơ chế:



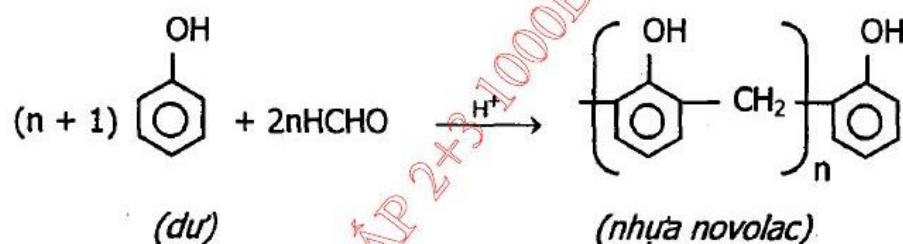
f) Phản ứng chuyển vị Claisen



Cơ chế:

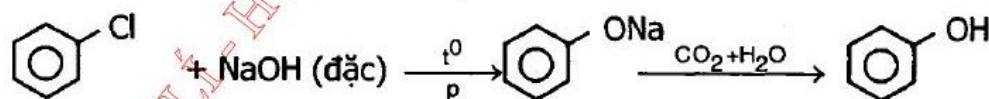


4.5.3. Phản ứng trùng ngưng andehit fomic với phenol

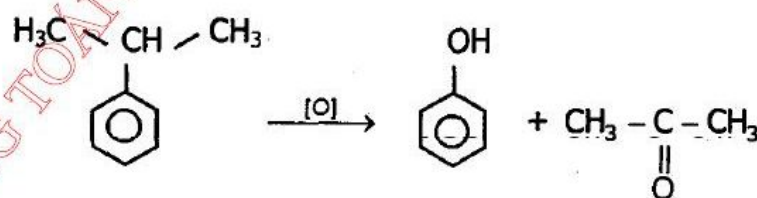


4.6. Điều chế phenol

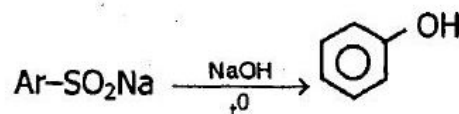
4.6.1. Thủy phân dẫn xuất halogen



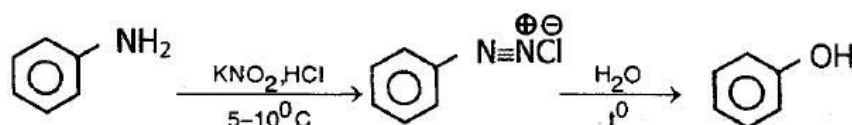
4.6.2. Oxi hóa cumen



4.6.3. Kiểm chảy aryl sunfonat



4.6.4. Thủy phân muối diazoni



B. BÀI TẬP NÂNG CAO

1. Từ propen hãy điều chế:

a) ankyl iđua

b) anlyl florua.

2. Từ etan và các chất vô cơ thích hợp, điều chế các chất:

a) vinyl clorua

b) etyl magie clorua

c) dietyl liti cuprat

d) 2,3-đibrombutan

e) 1-brombutan.

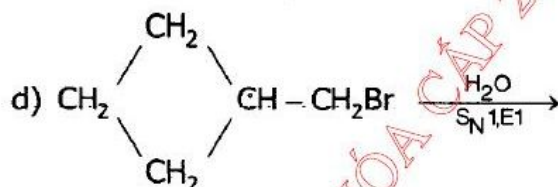
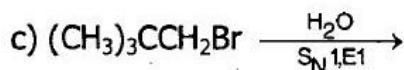
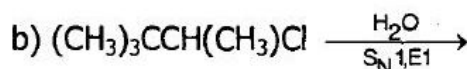
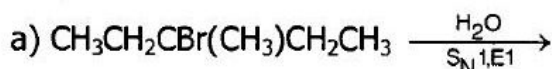
3. Từ benzen, propan, etan và các chất vô cơ thích hợp, điều chế các chất:

a) 2-clo-2-phenylpropan

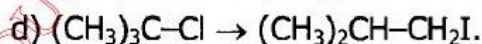
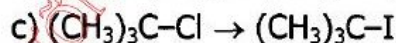
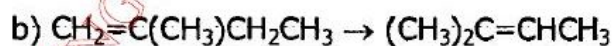
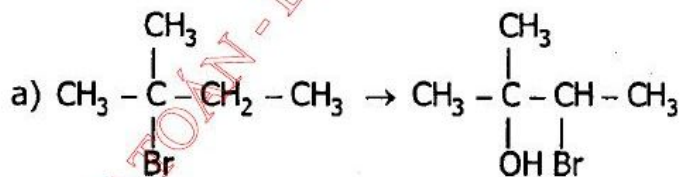
b) 1-brom-2-phenylpropan

c) *m*-brometylbenzen.

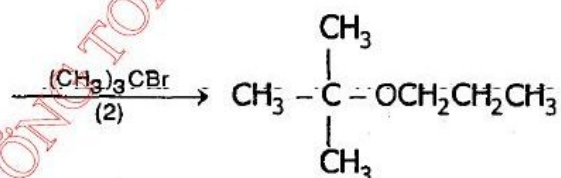
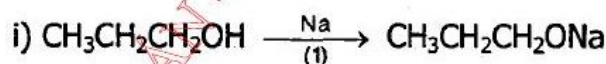
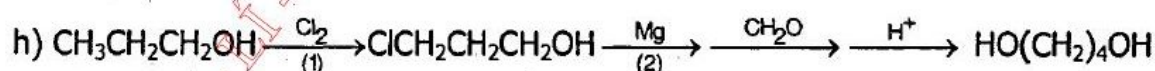
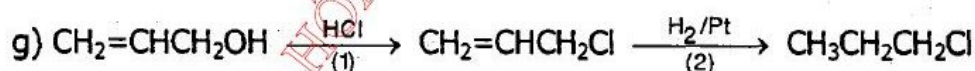
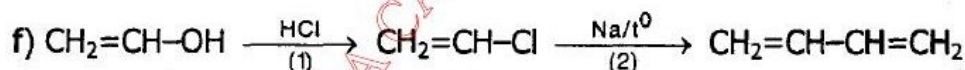
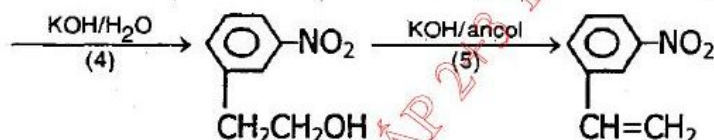
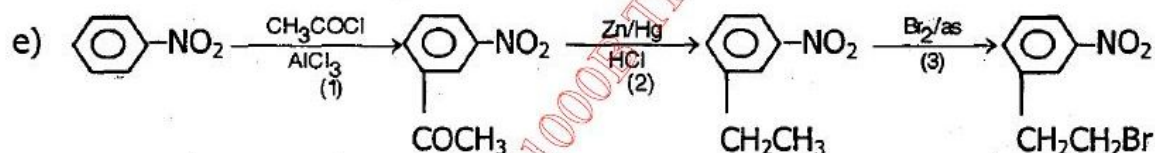
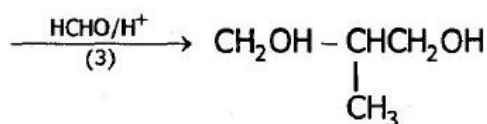
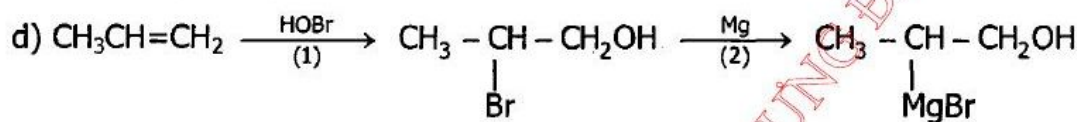
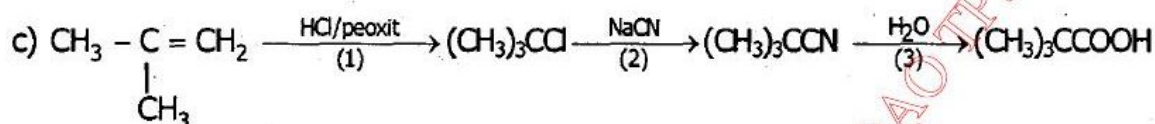
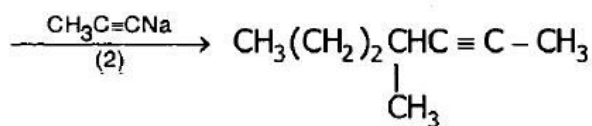
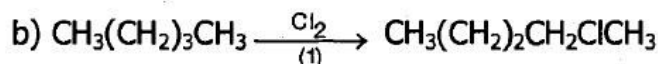
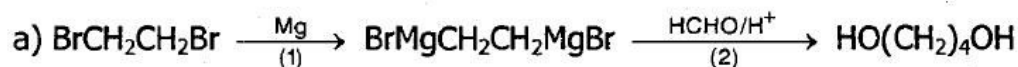
4. Hoàn thành các phương trình hóa học của phản ứng sau:



5. Cho biết các tác nhân, điều kiện phản ứng và cơ chế của các chuyển hóa sau (có thể qua vài giai đoạn):

6. Hợp chất hữu cơ X có công thức phân tử $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ với cấu tạo không vòng và có cấu hình E. Cho X tác dụng với dung dịch NaOH trong điều kiện đun nóng thu được hỗn hợp sản phẩm bền có công thức $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Hãy cho biết cấu trúc của X và cấu hình của sản phẩm tạo thành.

7. Hãy phân tích những chỗ sai trong các phản ứng tổng hợp sau đây:



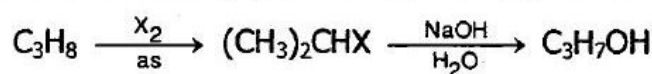
8. Từ 5-brom pent-1-en (A) có thể tổng hợp được phẩm có tính chất tương đương (-) -atractyligenin. Ban đầu cho (A) tác dụng với dung dịch NaOH tạo thành chất (B) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Oxi hóa êm dịu chất B bởi dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ thu được chất (C) $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$. Hòa tan chất (C) trong toluen rồi sục khí HBr qua dung dịch cho đến khi toàn bộ (C) phản ứng hết thu được chất (D). Cho (D) tác dụng

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

với NaOH trong C_2H_5OH tạo thành hợp chất (E), khi đun nóng chuyển vị thành chất (F). Cho dung dịch của (F) tác dụng với $KMnO_4$ (chỉ oxi hóa nhóm cacbonyl) tạo hợp chất (G). Đun nóng (G) hồi lưu trong etanol có mặt H_2SO_4 xúc tác tạo thành chất (H). Cho (H) tác dụng với 2-metylbutyl magie bromua dư rồi axit hóa thu được hỗn hợp các sản phẩm đồng phân (I).

- Xác định cấu tạo các chất từ (A) đến (I).
- Gọi tên chất (H).
- Cho biết đồng phân lập thể (D), (F) và (I).
- Trong các đồng phân lập thể cô lập được của (I) tạo thành với lượng có bằng nhau hay không? Nhiệt độ nóng chảy các đồng phân này có bằng nhau không?

9. Người ta điều chế ancol (C) từ hidrocarbon (A) theo sơ đồ sau:



(A)

(B)

(C)

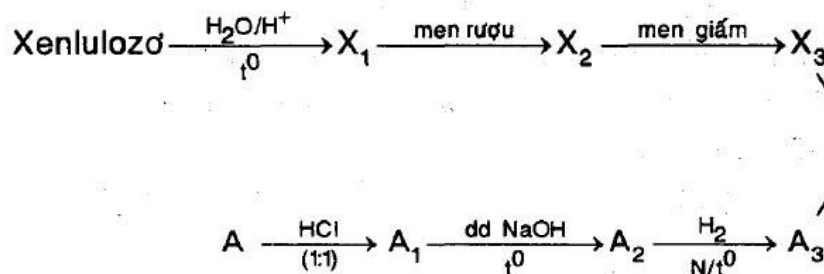
- Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình hóa học. Nêu tên cơ chế các phản ứng?
 - Để thu được (B) với hiệu suất cao, nên dùng X_2 là Cl_2 hay Br_2 ?
 - Giải thích tại sao khi điều chế (C) từ (B) phải dùng NaOH mà không dùng HCl?
 - Trong 3 chất A, B, C (với X là Cl) chất nào có nhiệt độ sôi cao nhất? Giải thích.
10. Từ cám gạo người ta tách được hợp chất A ($C_6H_{12}O_6$) không làm mất màu dung dịch brom. Cho 0,180 g A phản ứng với CH_3MgBr dư thì thu được 134,4 ml khí (đktc). Nếu cho A phản ứng với HBr thì thu được một dẫn xuất monobrom duy nhất, phản ứng với CH_3COCl thì thu được một dẫn xuất monoaxetyl duy nhất.
- Xác định công thức cấu tạo của A.
 - A là chất rắn hay chất lỏng, tan trong nước nhiều hay ít? Giải thích.
 - Cho A phản ứng với CH_3COCl lấy dư trong piridin. Viết sơ đồ phản ứng.

11. Giải thích tại sao?

- Ancol benzylic là ancol bậc nhất nhưng có phản ứng với thuốc thử Lucas?
- Khả năng tách nước xúc tác axit tăng theo thứ tự sau:
butan-1-ol < 2-metylpropan-1-ol < butan-2-ol < 3-metylbutan-2-ol < 2-metylpropan-2-ol.
- Khả năng oxi hóa của ancol tăng khi tác dụng với oxit crom:
2-metylpropan-2-ol > 3-metylbutan-2-ol < butan-2-ol < 2-metylpropan-1-ol < butan-1-ol.

12. Cho Na phản ứng với ancol *tert*-butylic. Sau khi phản ứng xong, nếu thêm etylbromua thu được chất sau khi tinh chế có công thức $C_6H_{14}O$. Ngược lại, nếu cho Na phản ứng với ancol etylic rồi cho thêm *tert*-butylbromua thì thoát ra chất khí và lại thu được ancol etylic. Giải thích tại sao lại có sự khác nhau đó.

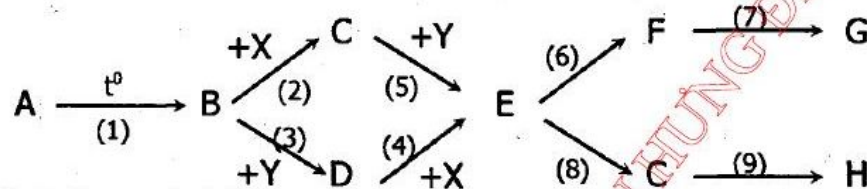
13. Xác định các chất chưa biết và hoàn thành sơ đồ phản ứng sau:



Biết: A là isopren (2-metylbuta-1,3-đien)

A₃ là 3-metylbutan-1-ol.

14. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau (ghi rõ điều kiện):



Biết: E là ancol etylic

G và H là những polime có ứng dụng quan trọng.

15. Xác định sản phẩm tạo thành khi thực hiện phản ứng tách nước ancol sau với xúc tác axit H⁺.

a) propan-1,2-điol

b) 2-metylpropan-1,2-điol

c) 2-metylbutan-2,3-điol.

16. Khi đun hỗn hợp đẳng phân tử gồm một ancol bậc I và một ancol bậc III cùng thuộc dãy đồng đẳng của metanol với axit sunfuric ở 140°C người ta thấy cứ tạo ra 26,4 gam ete thì tách ra 5,4 g nước. Biết rằng số mol ete không đối xứng gấp 10 lần số mol mỗi ete đối xứng.

a) Hãy xác định công thức cấu tạo của 2 ancol và 3 ete.

b) Vì sao phản ứng lại ưu tiên tạo thành ete không đối xứng.

c) Viết phương trình hóa học khi cho ete không đối xứng tác dụng với HI. Giải thích hướng của phản ứng.

17. Ancol C₅H₁₁OH khi oxi hóa cho xeton, còn khi tách nước cho anken, mà anken này khi oxi hóa cho hỗn hợp xeton và axit. Hãy xác định cấu trúc của ancol.

18. Cho bay hơi hoàn toàn 31,4 g hỗn hợp X gồm 3 ancol thu được 20,16 lít hơi X ở 136,5°C và 1 atm. Biết hỗn hợp X phản ứng vừa đủ với 4,48 lít H₂ (đktc) thu được hỗn hợp Y gồm 2 ancol. Đun Y với H₂SO₄ đặc ở 170°C thu được hỗn hợp Z gồm 2 anken kế tiếp.

a) Xác định công thức cấu tạo và số mol mỗi ancol trong X?

b) Cho hỗn hợp Z lội qua bình đựng 2 lít dung dịch Br₂ 0,5M. Tính C_M dung dịch Br₂ trong bình sau phản ứng và khối lượng bình brom tăng.

19. So sánh và giải thích tính axit của dãy hợp chất sau:

a) o-metylphenol, m-metylphenol, p-metylphenol.

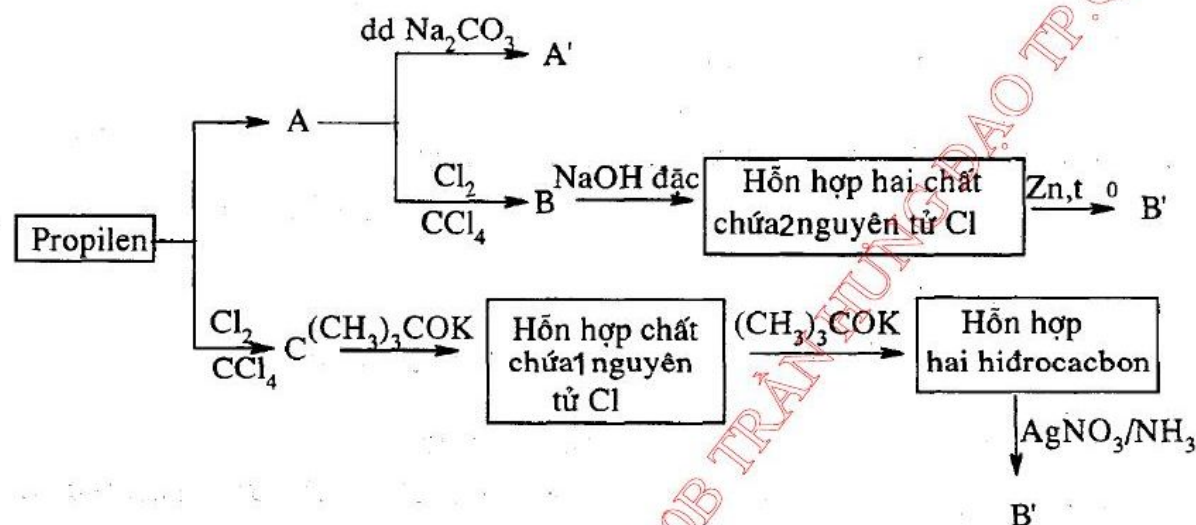
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

b) *o*-bromphenol, *m*-bromphenol, *p*-bromphenol.

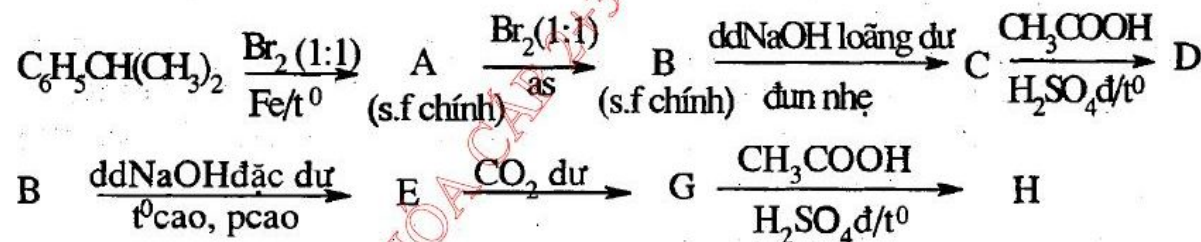
c) *o*-metoxiphenol, *m*-metoxiphenol, *p*-metoxiphenol.

20. Khi cho phenol phản ứng với anhidrit phtalic có hoặc không có mặt bazơ đều thu được hợp chất $C_{14}H_{10}O_4$, nhưng khi đun nóng với H_2SO_4 đặc thì thu được phenolphthalein $C_{20}H_{14}O_4$. Giải thích.

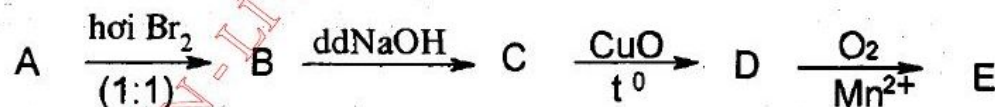
21. Hoàn thành dãy phản ứng sau:



22. Xác định các chất theo sơ đồ sau:



23. a) Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau

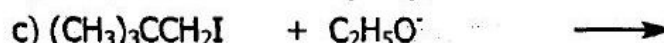
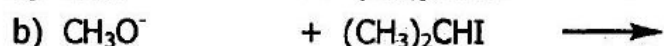
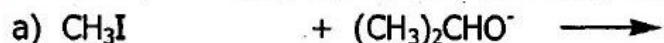


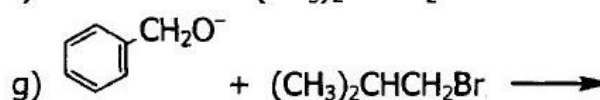
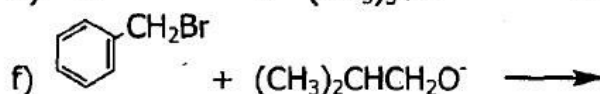
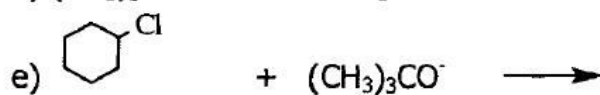
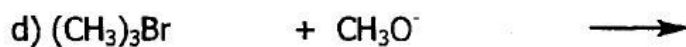
Biết A là C_3H_6 , E là một điaxit hữu cơ.

b) Viết phương trình phản ứng khi cho :

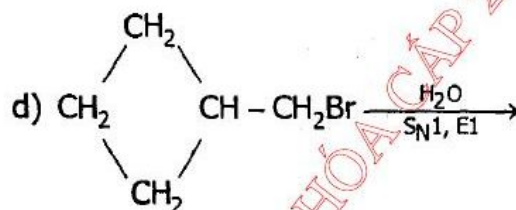
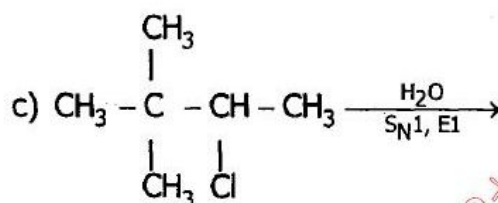
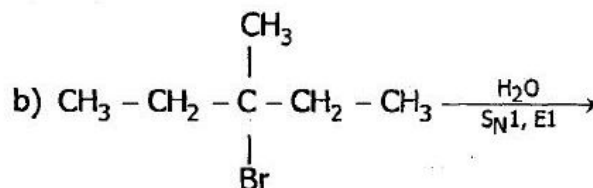
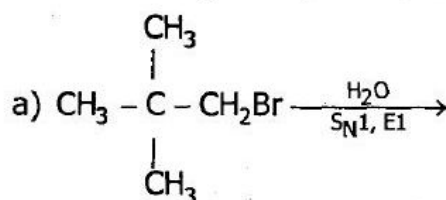
- Chất D lần lượt phản ứng với $Cu(OH)_2$ trong dung dịch NaOH, dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3
- Chất E lần lượt tác dụng với ancol propan-1-ol, ancol propan-2-ol dư, tác dụng với Na_2CO_3 (tạo khí cacbonic)

24. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau :





25. Hoàn thành phương trình phản ứng sau:



26. Hỗn hợp A gồm hai hợp chất hữu cơ mạch hở X, Y (chỉ chứa C, H, O) tác dụng vừa đủ với 200 ml dung dịch NaOH 2M, thu được một ancol đơn chức và hai muối của hai axit hữu cơ đơn chức kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng. Lượng ancol thu được cho tác dụng với Na dư tạo ra 4,48 lít khí (ở đktc).

a) X, Y thuộc loại hợp chất gì?

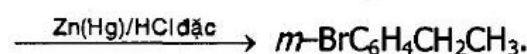
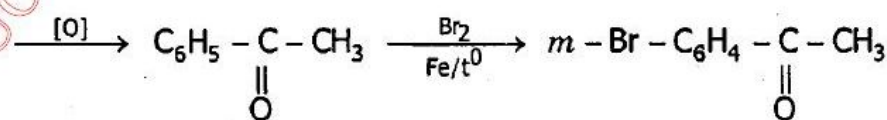
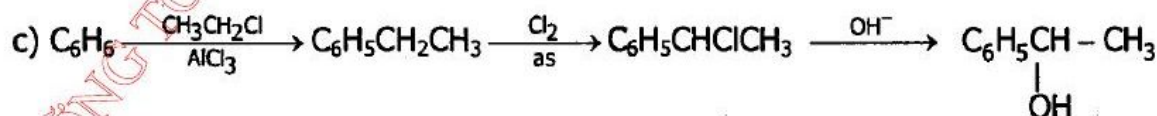
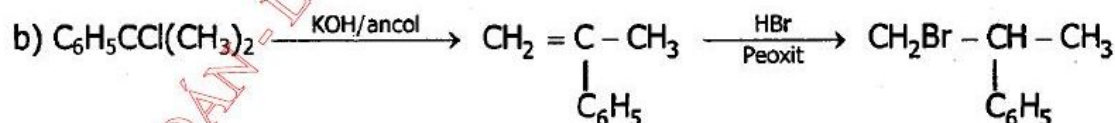
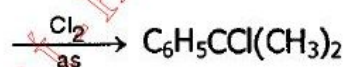
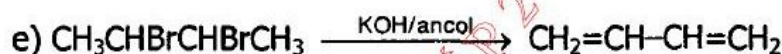
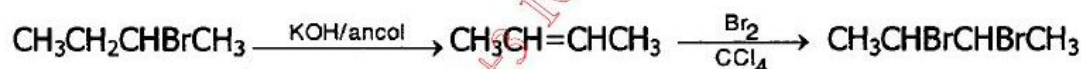
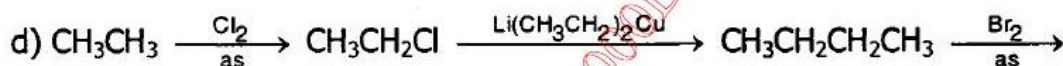
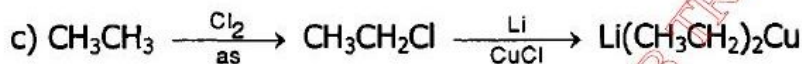
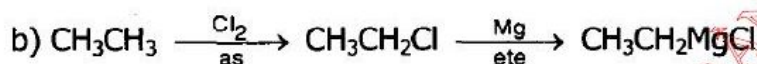
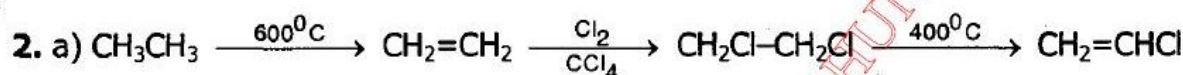
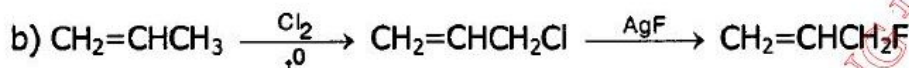
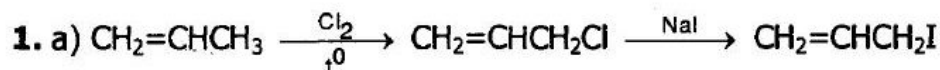
b) Cho 22,10 gam hỗn hợp A tác dụng vừa đủ với dung dịch NaOH thu được 18,50 gam muối. Mặt khác, đốt cháy hoàn toàn 44,20 gam hỗn hợp A cần 63,84 lít O_2 (ở đktc), dẫn toàn bộ sản

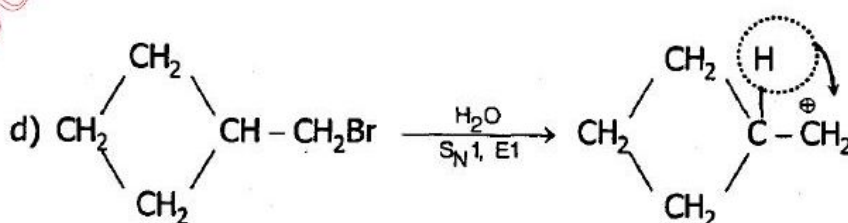
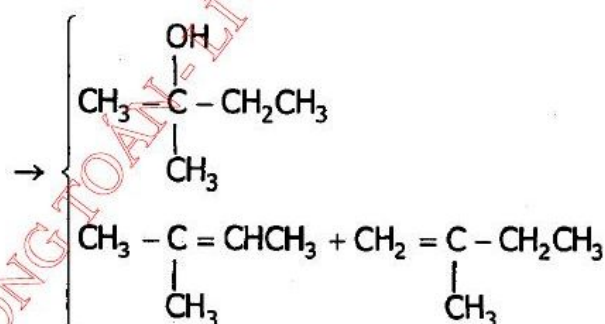
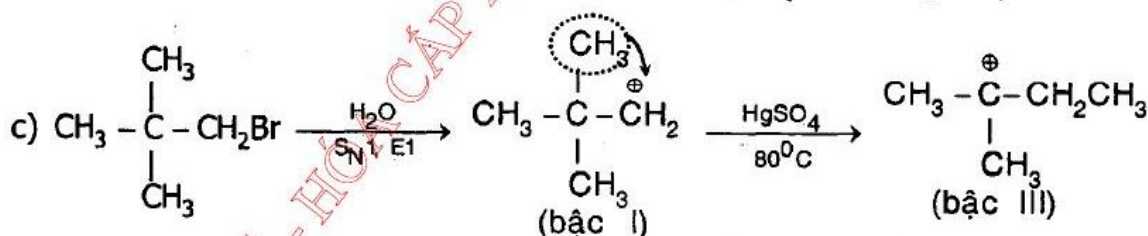
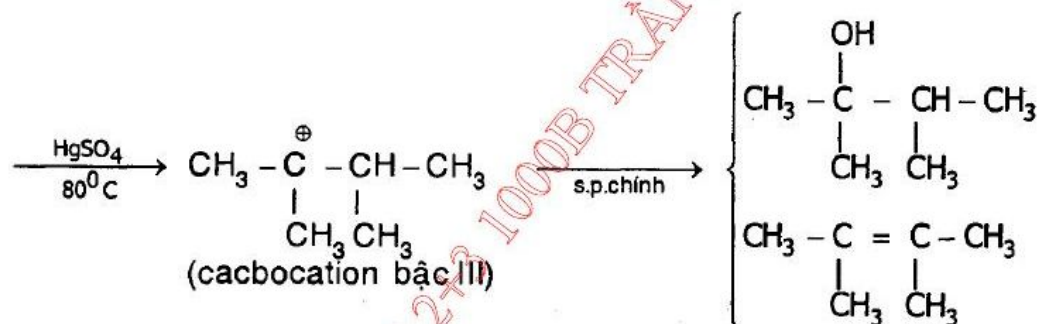
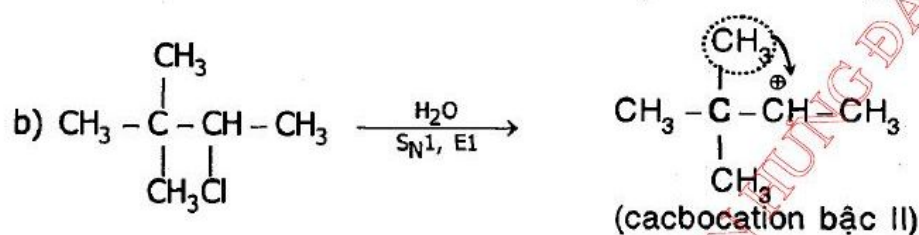
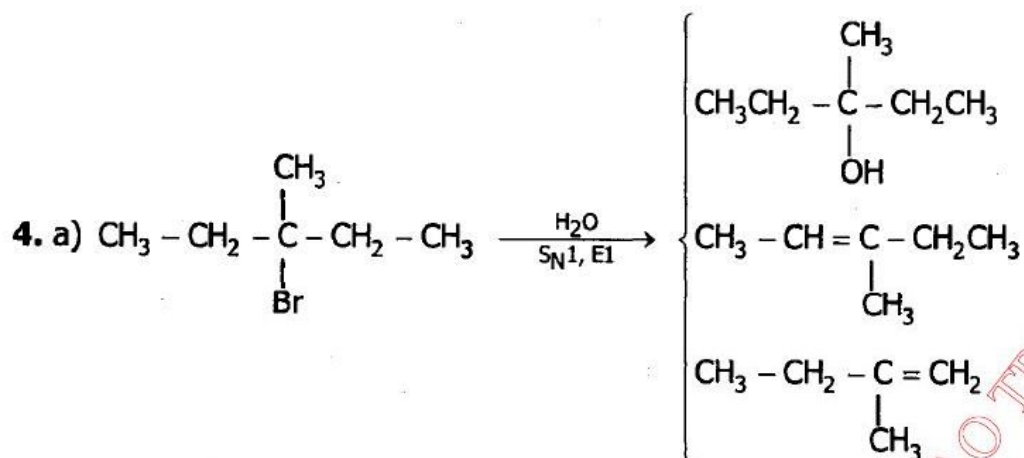
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

phẩm thu được qua dung dịch nước vôi trong dư thu được 230,00 gam kết tủa.

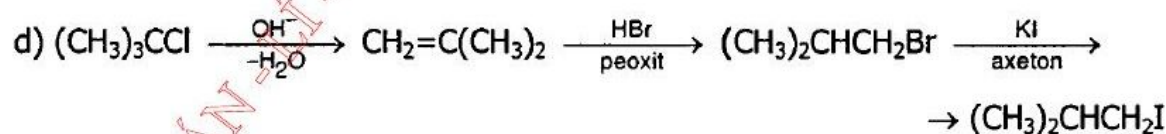
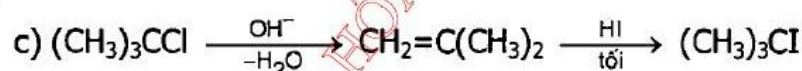
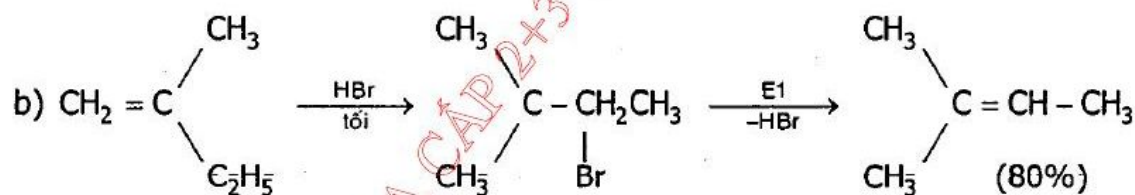
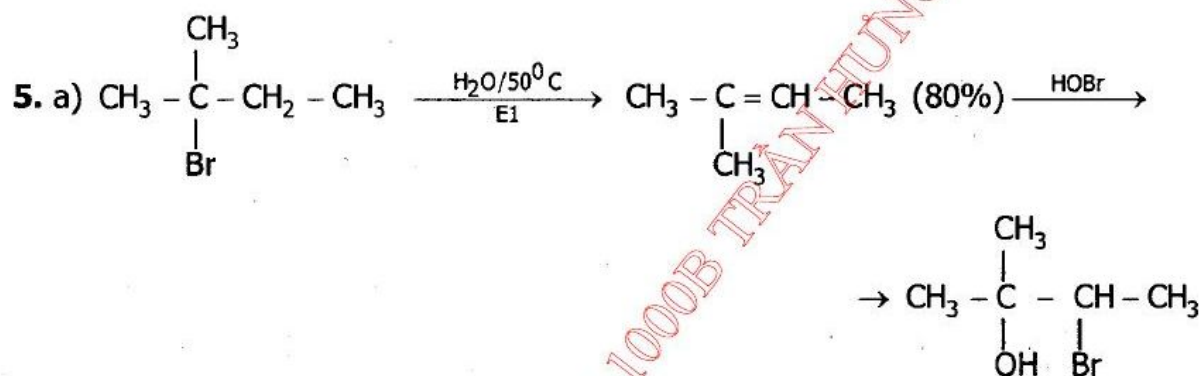
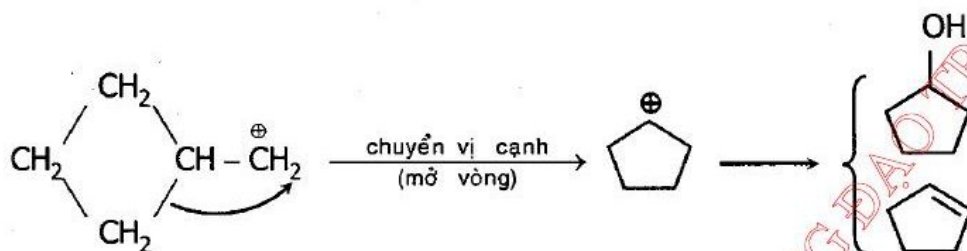
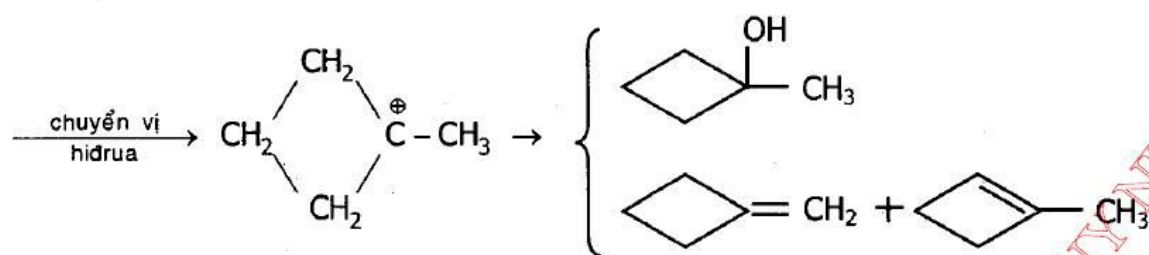
- Xác định CTPT, CTCT của X, Y.
- Tính phần trăm theo khối lượng của X, Y trong hỗn hợp A

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

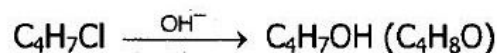
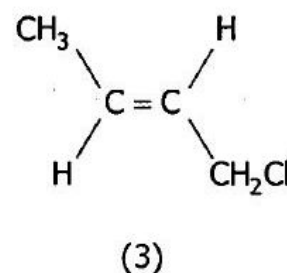
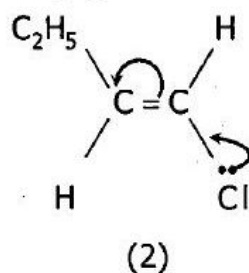
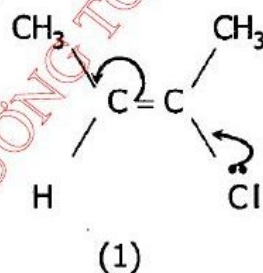




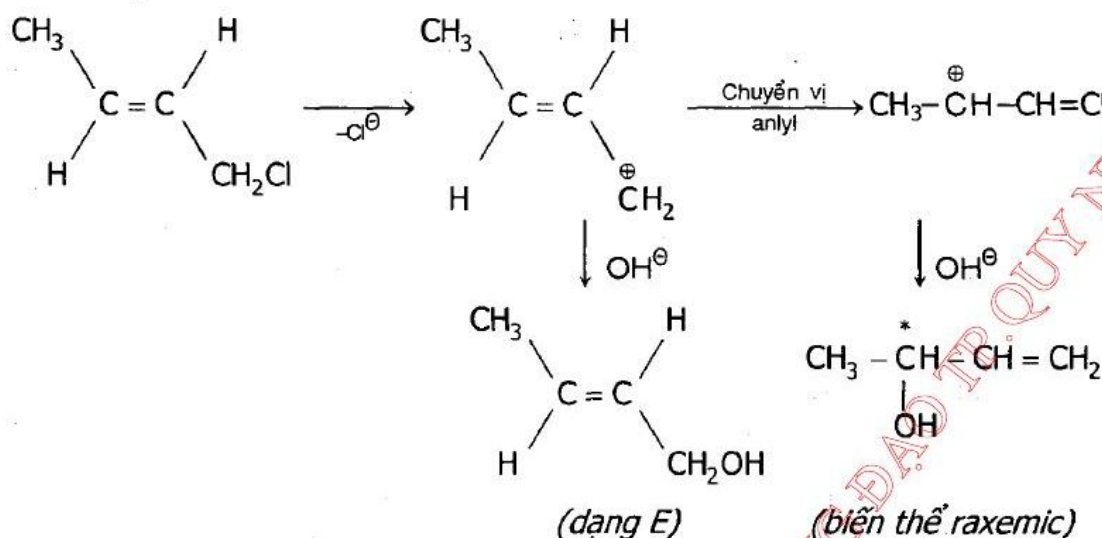
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



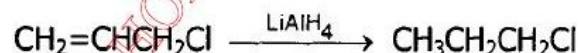
6. Hợp chất $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ có 3 cấu trúc dạng E là:



$\Rightarrow$ X là công thức (3) vì dễ bị thủy phân còn (1) và (2) rất khó bị thủy phân do sự liên hợp p- π làm bền liên kết C-Cl.

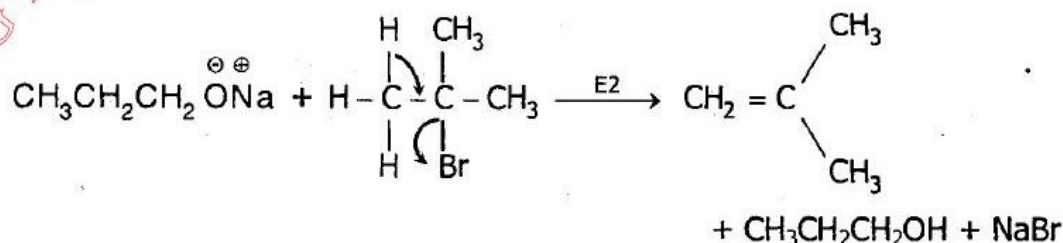


7. a) (1) Xảy ra phản ứng tách cho $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
 b) (1) Không chọn lọc cho hỗn hợp clopentan.
 (2) Xảy ra phản ứng tách cho pent-2-en.
 c) (1) Peroxit không cho hiệu ứng với HCl (chỉ áp dụng với HBr)
 (2) Không dùng cho anky halogenua bậc III vì dễ bị tách cho anken.
 d) (1) Sai vì trái quy tắc cộng.
 (2) Không có khả năng tạo hợp chất cơ magie (tác nhân Grinha).
 e) (1) Sai vì hợp chất nitro không có phản ứng Friden-Crap.
 (3) Sai vì ưu tiên brom hóa cacbon bậc II.
 (5) Sai vì điều kiện tách nước cần H_2SO_4 đặc, nóng.
 f) (1) Sai vì vinylanol không tồn tại.
 (2) Sai vì xảy ra phản ứng trùng hợp.
 g) (2) Sai vì halogenua bị khử thành hidrocarbon. Có thể dùng:

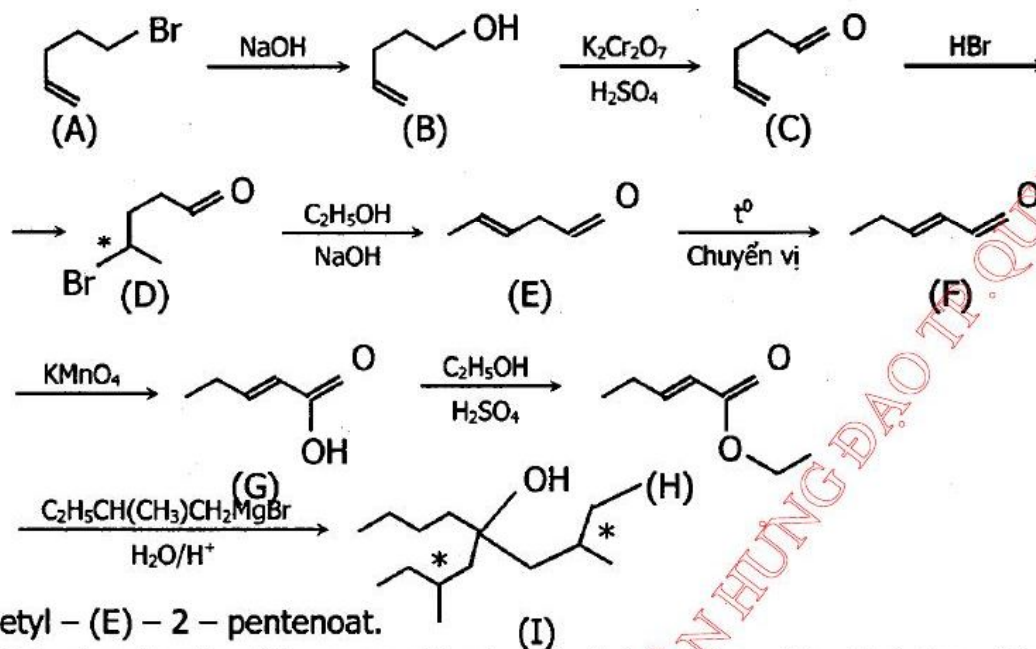


- h) (1) Sai vì Cl_2 oxi hóa, hơn nữa tác nhân Cl_2 kém chọn lọc.
 (2) Sai vì hợp chất Grinha sẽ phản ứng với chính nó.
 i) (2) Sai vì phản ứng $\text{S}_\text{N}2$ không thực hiện với anky halogenua bậc III.

Ở phản ứng (2) ion ancolat là một bazơ mạnh, đó là tác nhân nucleophin và phản ứng tách E2 chiếm ưu thế:



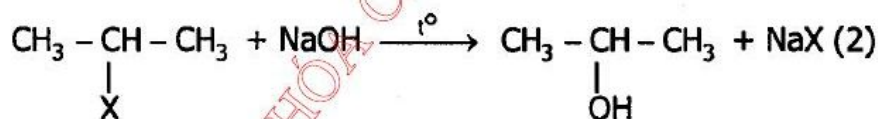
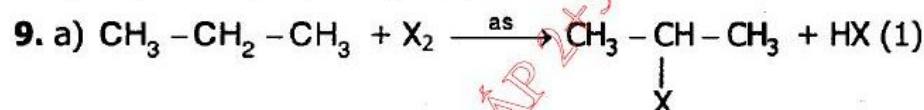
8. a) Cấu tạo các chất theo sơ đồ phản ứng sau:



b) etyl – (E) – 2 – pentenoat.

c) (D) có một cặp đối quang, (F) có thể có hai đồng phân hình học, (I) có 4 đồng phân quang học.

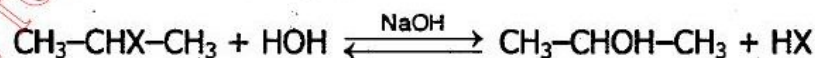
d) Các đồng phân đối quang (enantiomer) có hàm lượng bằng nhau, các đồng phân không đối quang (diastereoisomer) có hàm lượng khác nhau. Các đồng phân đối quang có cùng nhiệt độ nóng chảy, các đồng phân không đối quang có nhiệt độ nóng chảy khác nhau.



Cơ chế: (1) S_{R} , (2) $\text{S}_{\text{N}}1$

b) Để thu được (B) với hiệu suất cao nên dùng X_2 là Br_2 vì tính chọn lọc của Br_2 cao hơn Cl_2 do đó chỉ cho sản phẩm thế vào cacbon bậc cao.

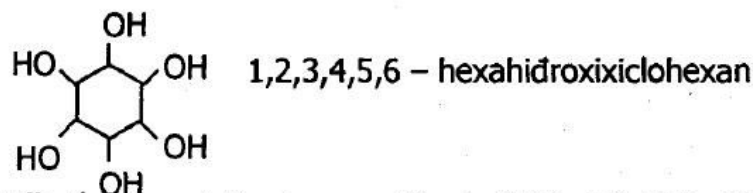
c) Vì phản ứng sau là thuận nghịch:



NaOH trung hòa HX làm cho phản ứng thuận xảy ra hoàn toàn.

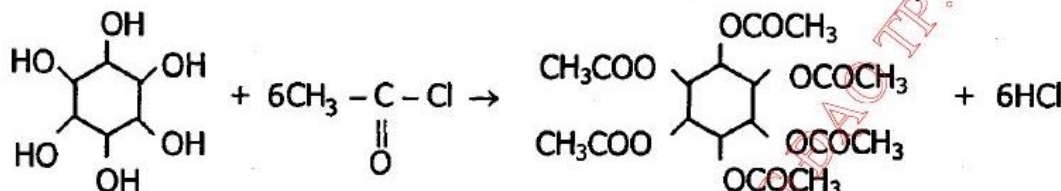
d) Chất (C) có t° cao nhất vì tạo được liên kết hiđro giữa các phân tử. Chất (A) có t° thấp nhất (không có liên kết hiđro, không phân cực, phân tử khối nhỏ nhất). Chất (C) dễ tan trong nước nhất vì tạo được liên kết hiđro với nước.

10. a) Công thức cấu tạo của A:



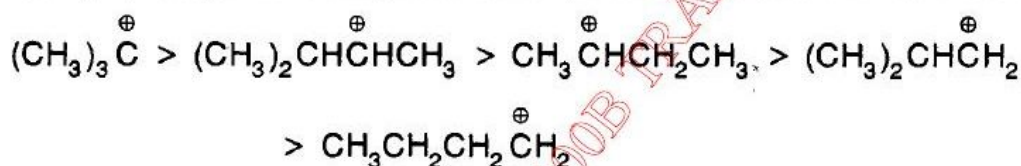
b) A là chất rắn, tan nhiều trong nước vì có liên kết hidro liên phân tử của các nhóm OH và liên kết hidro với nước.

c) Tạo ra hỗn hợp các este chứa tối đa 6 nhóm axetyl.



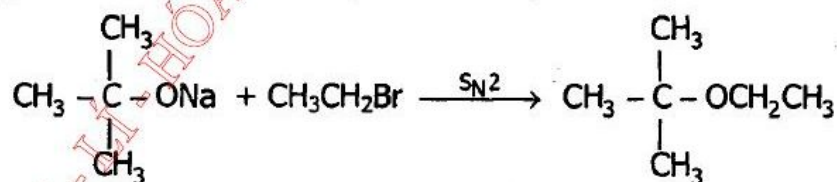
11. a) Thuốc thử Lucas có môi trường axit làm cho ancol benzylic rất dễ loại nước tạo cacbocation benzylic rất bền làm thuận lợi cho phản ứng.

b) Phản ứng loại nước trong axit đặc thường đi qua cacbocation nên tốc độ loại nước phụ thuộc vào tốc độ hình thành cacbocation. Tính bền theo thứ tự:

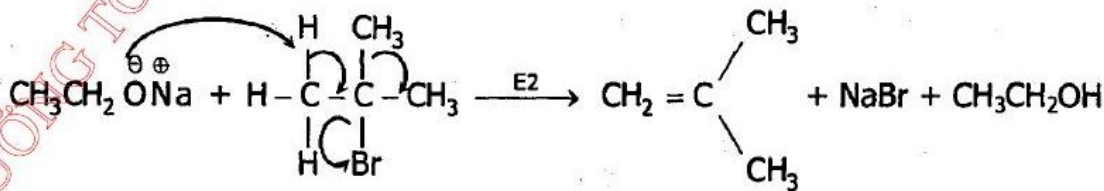


c) Phản ứng oxi hóa bằng oxit cromic xảy ra ở ancol bậc nhất thường nhanh hơn và chậm nhất ở ancol bậc ba. Giai đoạn đầu là tạo este cromat phụ thuộc vào hiệu ứng không gian của bậc ancol và gốc hidrocarbon, giai đoạn hai là tách α đồng bộ nên cũng phụ thuộc vào hiệu ứng không gian. Ancol 2-metylpropan-2-ol không có giai đoạn này.

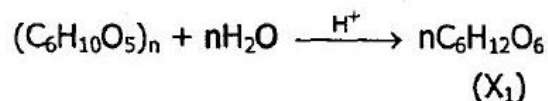
12. Phản ứng của *tert*-butylat với etyl bromua là phản ứng thế cho ete:



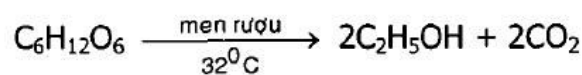
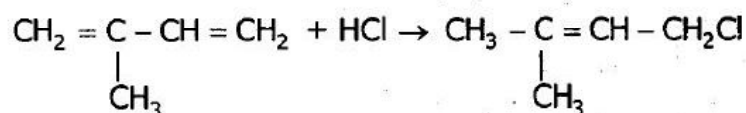
Phản ứng của etylat với *tert*-butyl bromua là phản ứng tách cho khí isobutylen thể khí và ancol etylic:



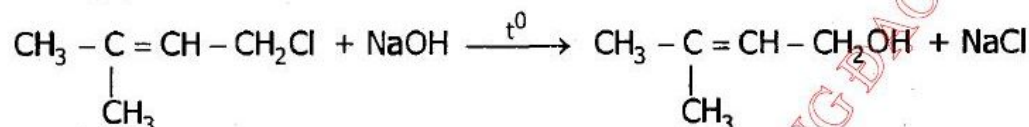
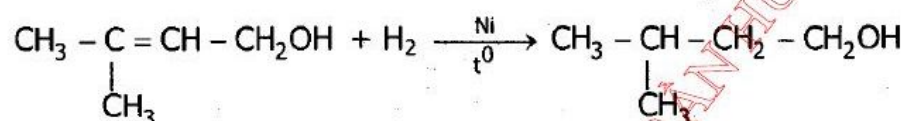
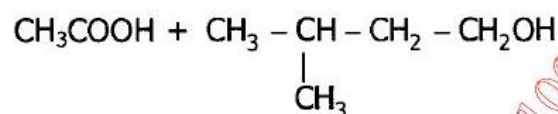
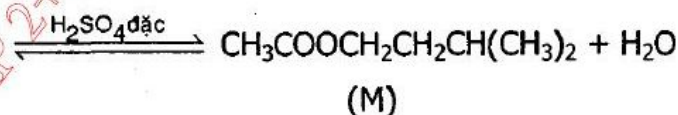
13. Các phương trình hóa học của phản ứng:



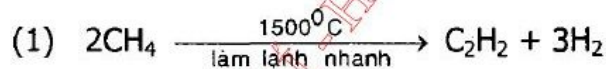
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

(X₂)(X₃)

(A)

(A₁)(A₂)(A₃)(X₃)(A₃)

14. Các phương trình hóa học:



(A)

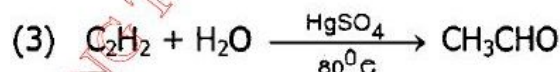
(B)



(B)

(X)

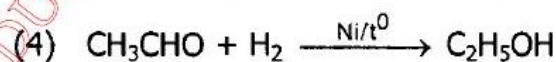
(C)



(B)

(Y)

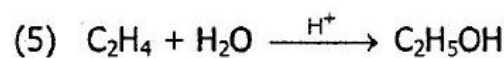
(D)



(D)

(X)

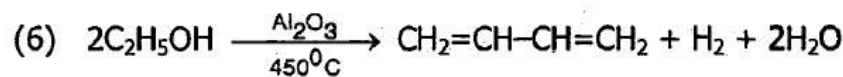
(E)



(C)

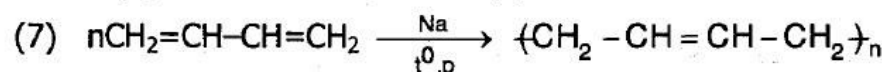
(Y)

(E)



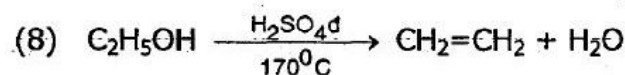
(E)

(F)



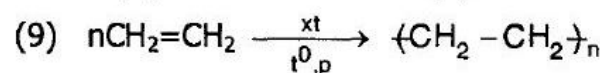
(F)

(G)



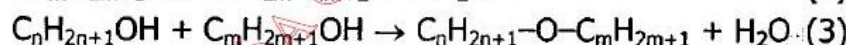
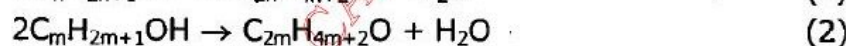
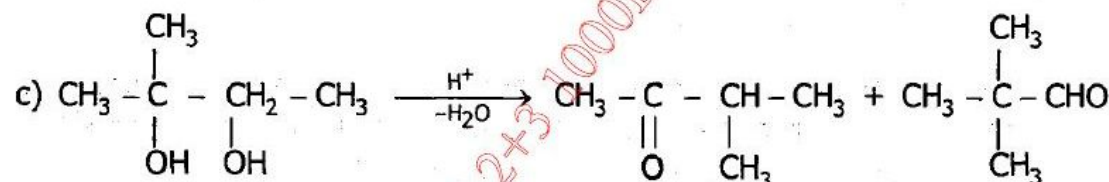
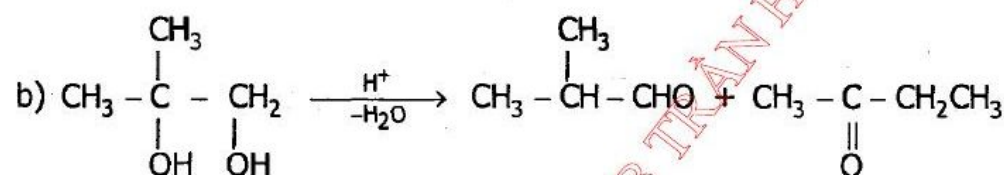
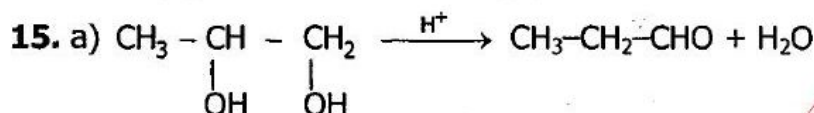
(E)

(C)



(C)

(H)



$$\text{Ta có: } n_{ete} = n_{H_2O} = \frac{5,4}{18} = 0,3 \text{ mol}$$

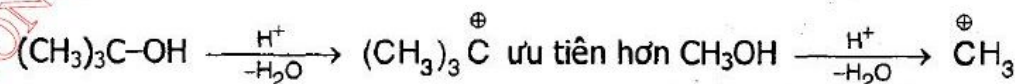
$$\Rightarrow n_{ete \text{ không đối xứng}} = 0,25 \text{ và } n_{mỗi ete \text{ đối xứng}} = 0,025$$

$$\Rightarrow 0,025(28n + 18) + 0,025(28m + 18) + 0,025(14n + 14m + 18) = 26,4 \rightarrow n + m = 5.$$

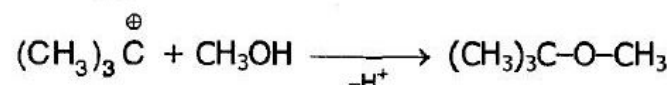
Vì ancol bậc III đơn giản nhất là $(CH_3)_3COH$ nên ancol bậc I phải là CH_3OH

$\rightarrow 3 \text{ ete: } CH_3OCH_3, (CH_3)_3C-O-C(CH_3)_3, CH_3-O-C(CH_3)_3.$

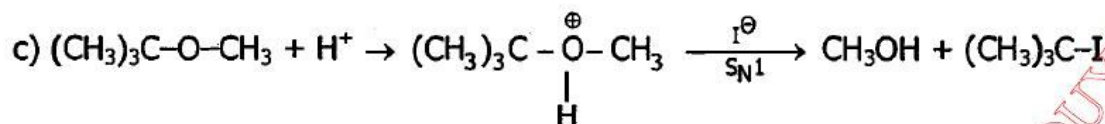
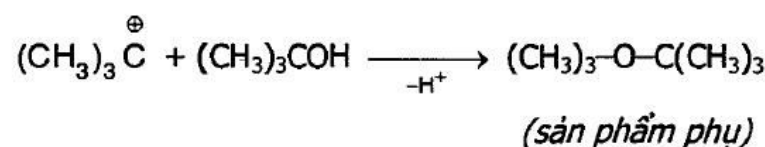
b) Do độ bền của carbocation:



Do yếu tố không gian:



(sản phẩm chính)



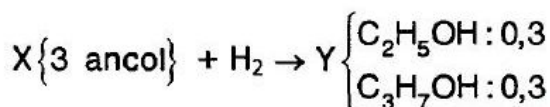
Ion cacboni bậc III rất dễ hình thành, phản ứng xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ nên không tạo ra metyl iđua.



18. a) $n_x = \frac{20,16.1}{0,082(136,5 + 273)} = 0,6 = n_y$

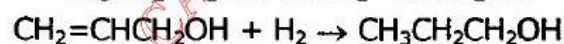
$$m_x = 31,4\text{g} \rightarrow m_y = m_x + m_{\text{H}_2} = 31,4 + 0,4 = 31,8\text{g}$$

$$\rightarrow \bar{M}_y = \frac{31,8}{0,6} = 53 = 14\bar{n} + 18 \rightarrow \bar{n} = 2,5 \rightarrow Y \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : 0,3 \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} : 0,3 \end{cases}$$



$\Rightarrow$ Hỗn hợp X bao gồm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và 2 ancol có cùng 3 nguyên tử cacbon trong đó có ít nhất một ancol không no. Hai ancol chứa 3 nguyên tử cacbon có thể là:

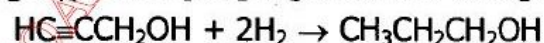
Trường hợp 1: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$



$$0,2 \quad \leftarrow \quad 0,2$$

$$\Rightarrow X \begin{cases} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} : 0,3 \text{ mol} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} : 0,1 \text{ mol} \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} : 0,2 \text{ mol} \end{cases}$$

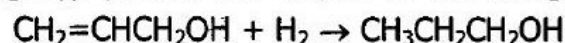
Trường hợp 2: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$



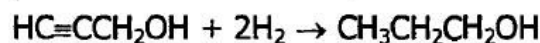
$$0,1 \leftarrow 0,2$$

$$\Rightarrow X \begin{cases} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} : 0,3 \text{ mol} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} : 0,2 \text{ mol} \\ \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH} : 0,1 \text{ mol} \end{cases}$$

Trường hợp 3: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$



$$x \quad \rightarrow \quad x$$



$$\rightarrow \begin{cases} n_{\text{H}_2} = x + 2y = 0,2 \\ n_{2\text{ancol}} = x + y = 0,3 \end{cases} \rightarrow y < 0 \rightarrow \text{loại.}$$

b) $C_M(\text{Br}_2 \text{ dư}) = 0,2M$ và khối lượng bình tăng 21g.

19. Nói chung: hiệu ứng -I, -C làm tăng tính axit, +I và +C làm giảm tính axit. Tính bazơ thì ngược lại.

a) Phenol > *m*-metylphenol > *p*-metylphenol > *o*-metylphenol.

Hiệu ứng +I ở *m*- mạnh hơn ở *p*-, *o*-.

b) *o*-bromphenol > *m*-bromphenol > *p*-bromphenol > phenol.

Hiệu ứng -I của brom làm tăng tính axit.

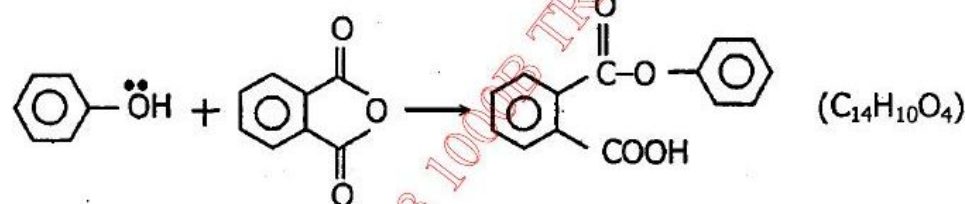
c) *m*-metoxiphenol > *o*-metoxiphenol > phenol > *p*-metoxiphenol.

Ở vị trí *m*- hiệu ứng -I của metoxi phát huy tác dụng mạnh.

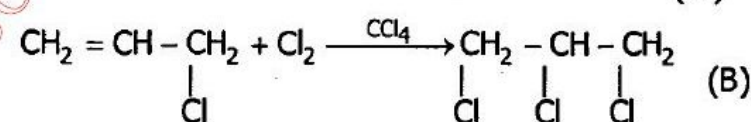
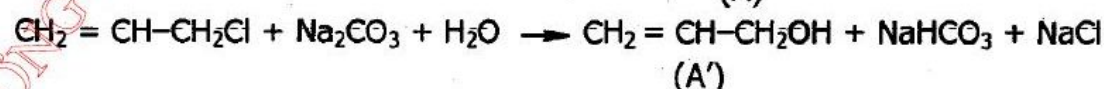
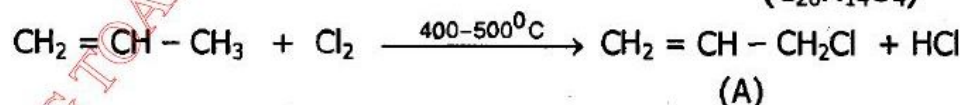
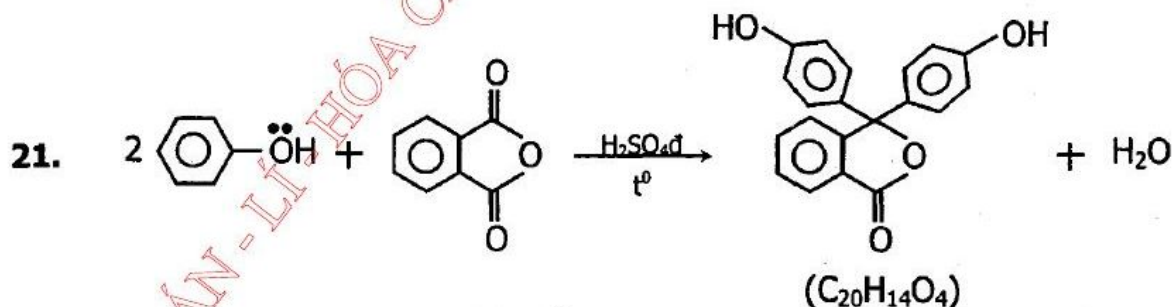
Ở vị trí *o*- hiệu ứng -I của metoxi giảm so với ở *m*-.

Ở vị trí *p*- hiệu ứng +C của O chiếm ưu thế.

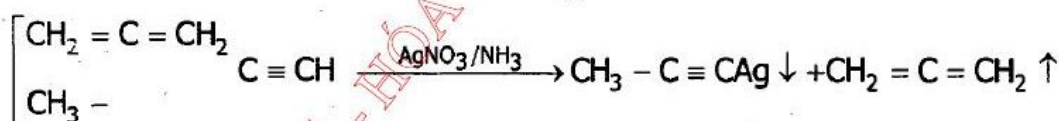
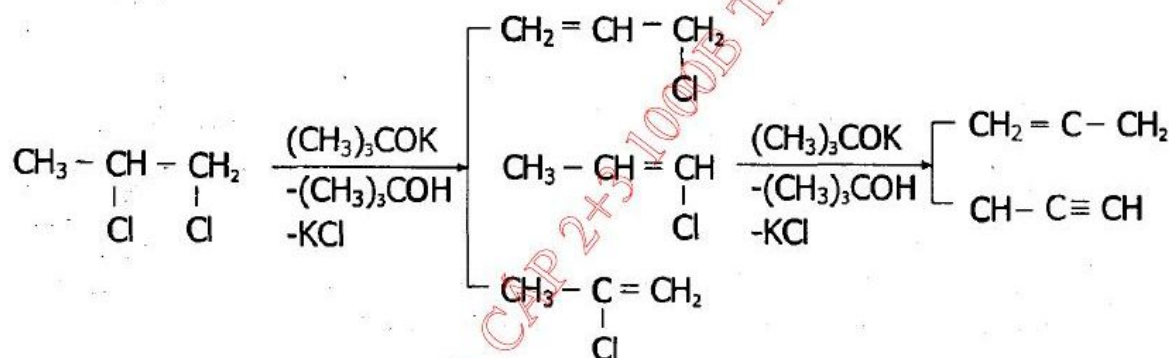
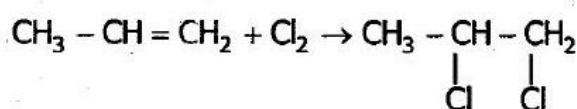
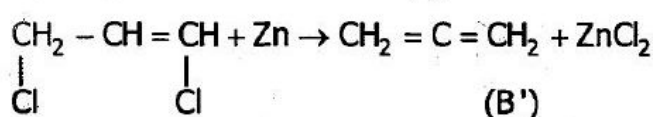
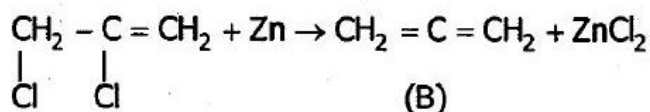
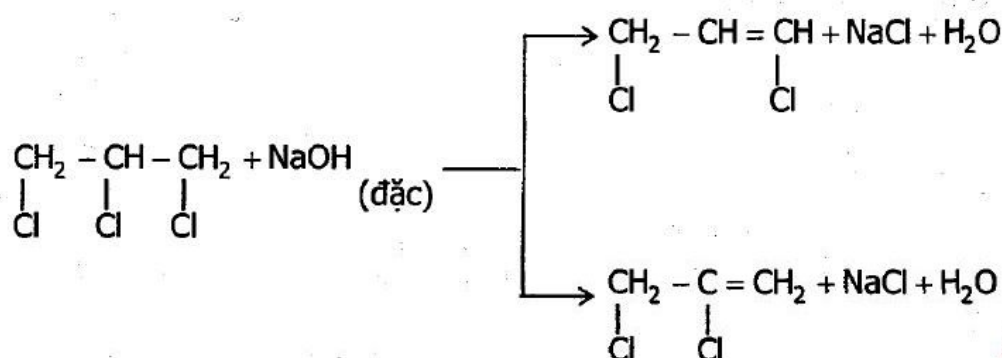
20. Axyl hóa xảy ra ở nhóm OH phenol:



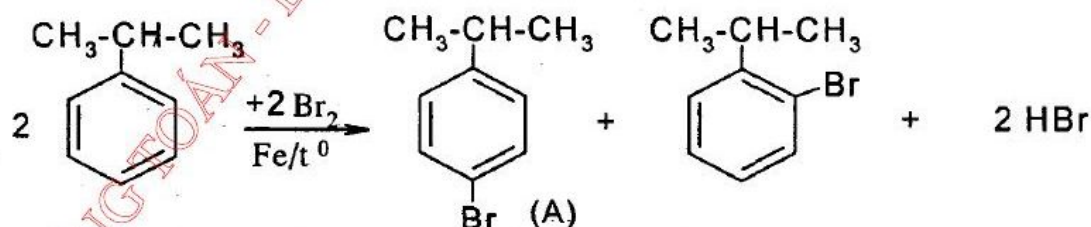
H_2SO_4 đặc proton hóa anhidrit phtalic thành tác nhân electrophin mạnh nên đã tấn công vào vị trí *para* ở nhân benzen của phenol ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$):



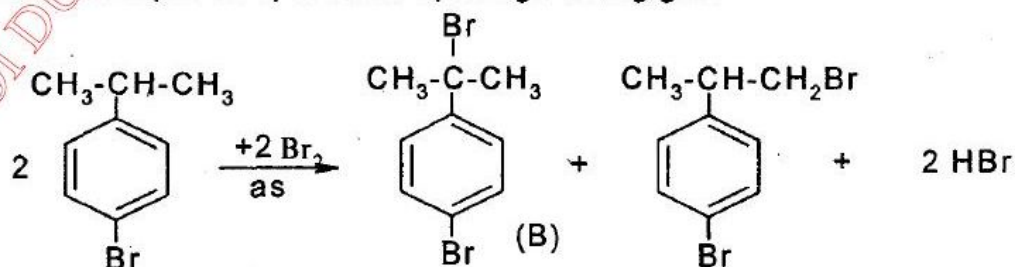
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



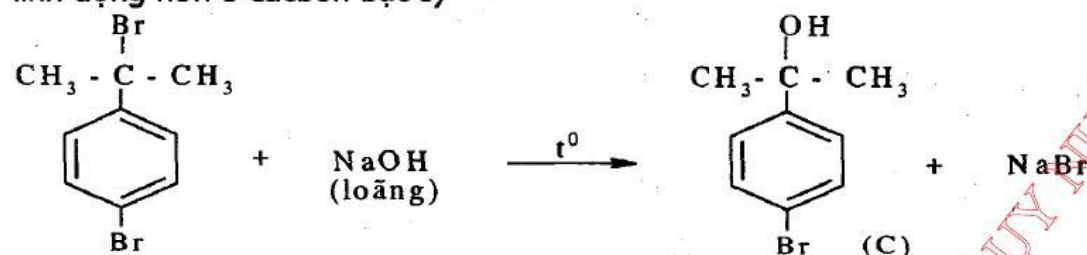
22.



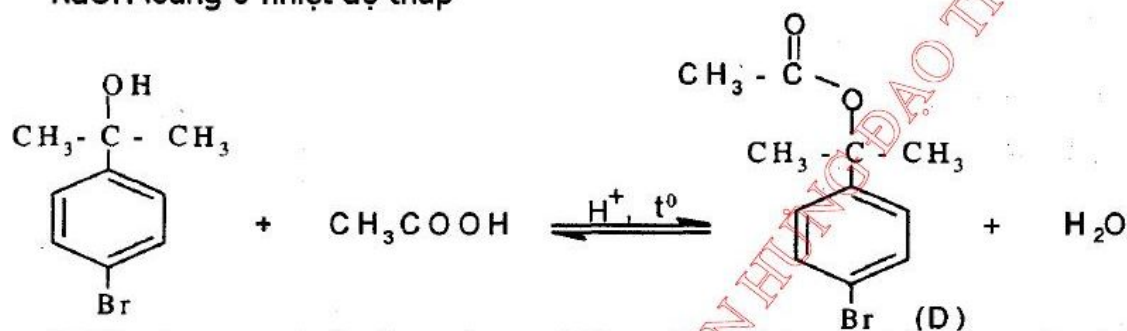
Sản phẩm chính ưu tiên Br vào vị trí *para* vì nhóm $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ có hiệu ứng đẩy electron mạnh và vị trí *ortho* bị án ngữ không gian



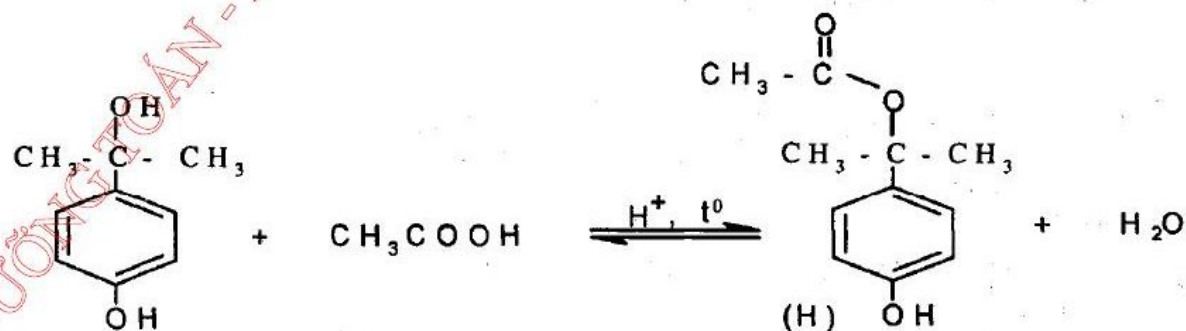
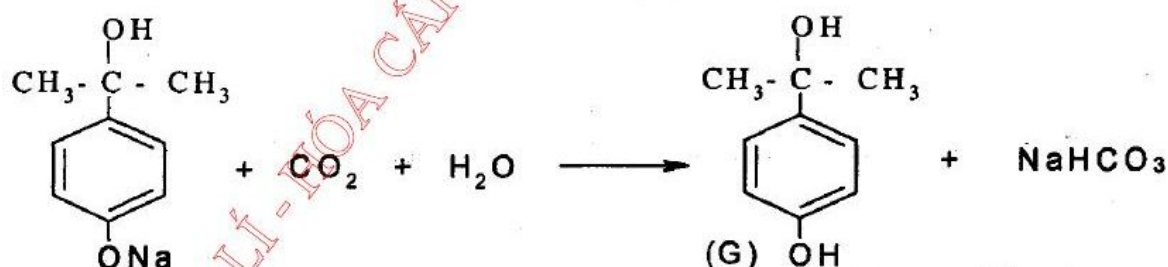
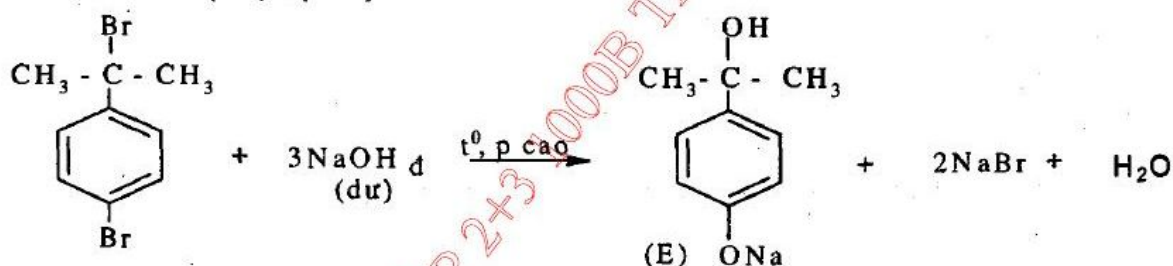
Sản phẩm chính ưu tiên thế nguyên tử H ở cacbon bậc III vì ở đó nguyên tử H linh động hơn ở cacbon bậc I)



Vì nguyên tử Br liên kết nhân benzen rất bền nên không phản ứng với dung dịch NaOH loãng ở nhiệt độ thấp



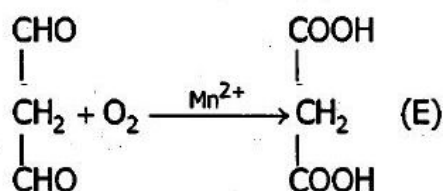
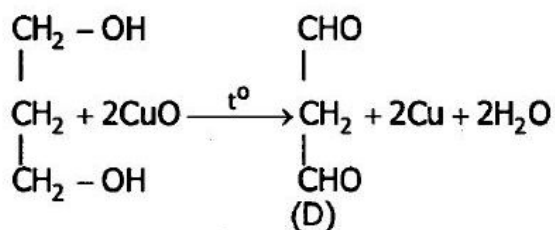
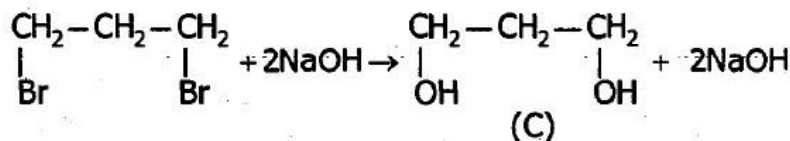
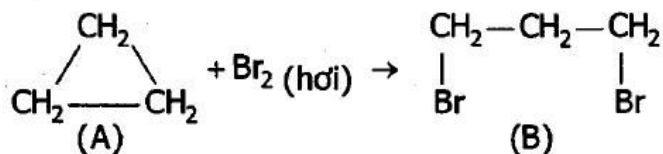
(Phản ứng este hoá xảy ra ở ancol bậc III khó khăn và chậm hơn rất nhiều so với ancol bậc I, bậc II)



Nhóm OH gắn với nhân thơm không tham gia phản ứng với este hoá với axit cacboxylic.

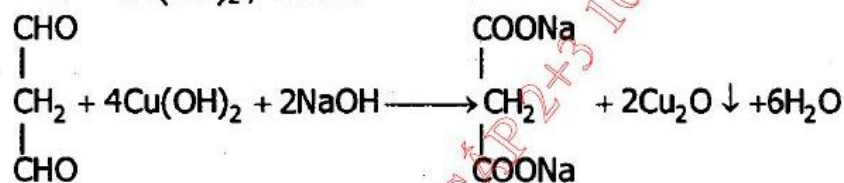
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

23. a)

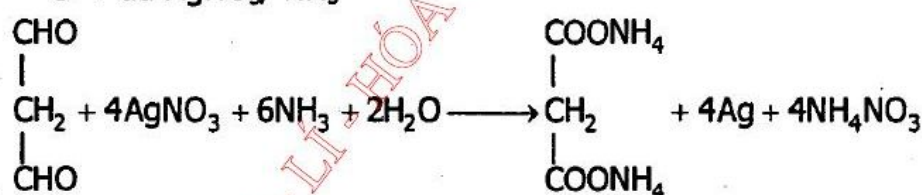


b) Viết phương trình phản ứng khi:

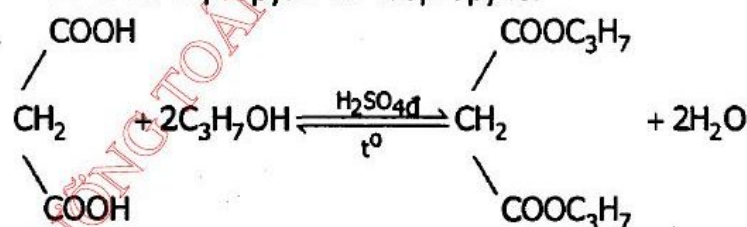
D + Cu(OH)₂ / NaOH



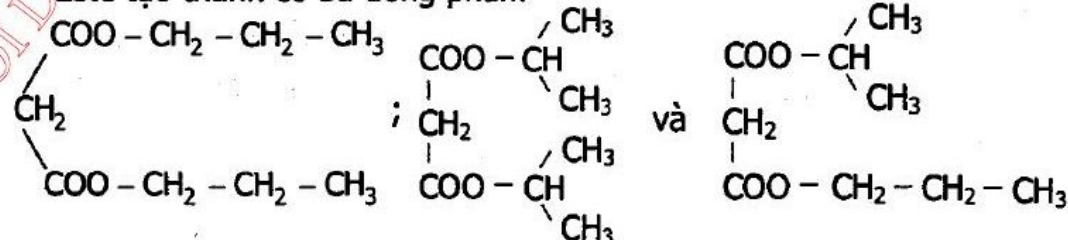
D + dd AgNO₃ / NH₃

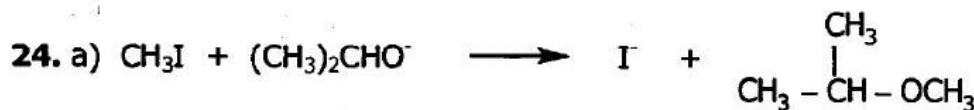
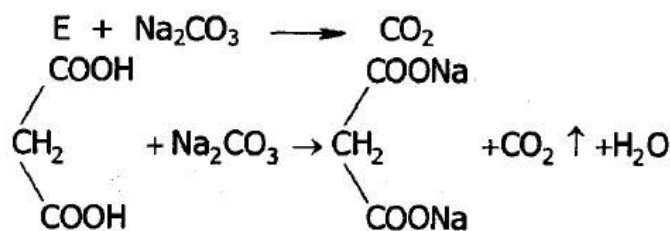


E + hh n-propylic và isopropylic:

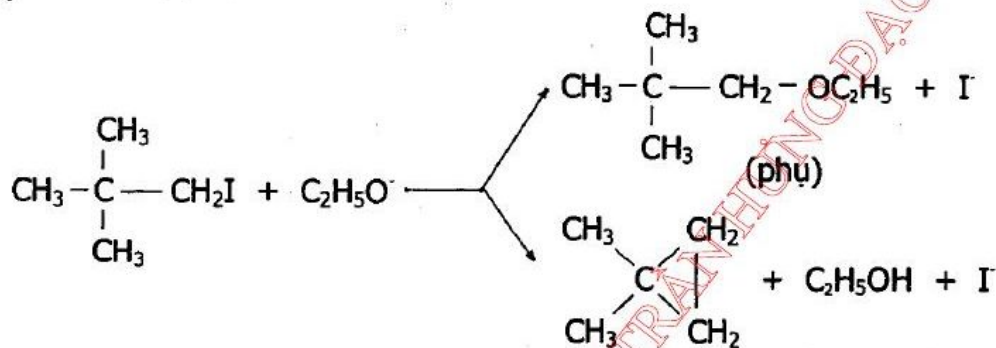


Este tạo thành có ba đồng phân:





c)



khó vì vòng này nhỏ kém bền



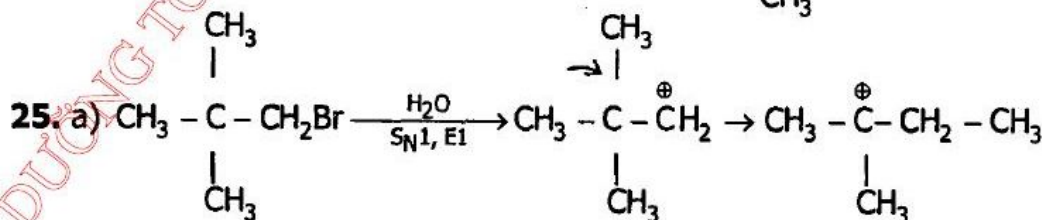
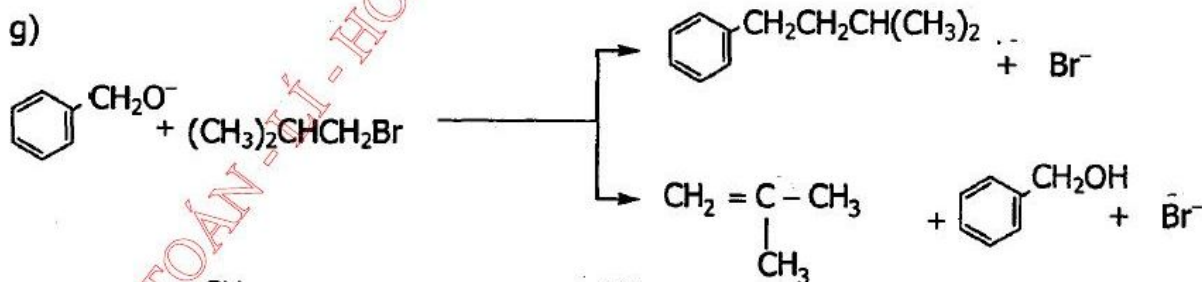
e)



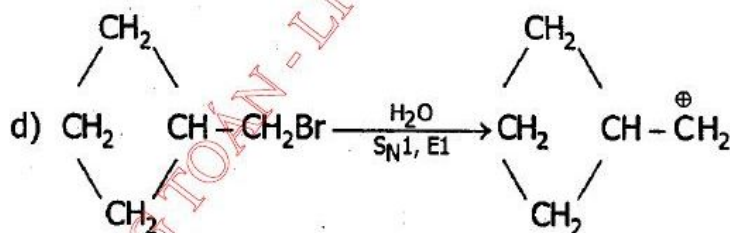
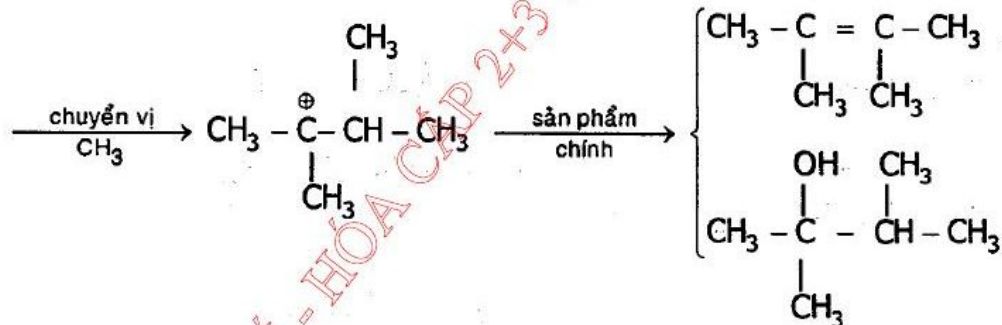
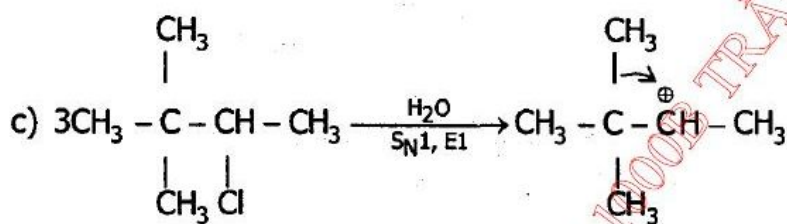
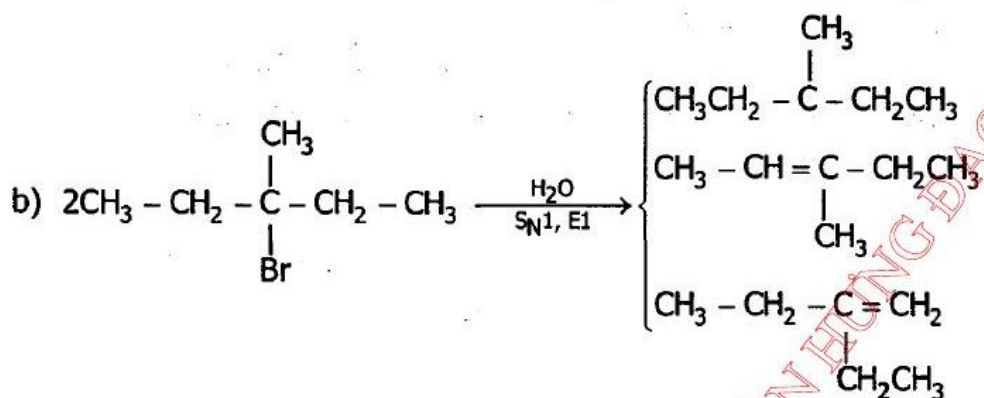
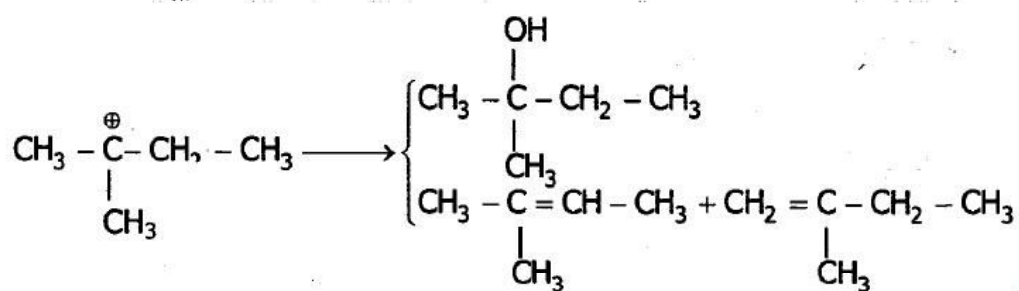
f)

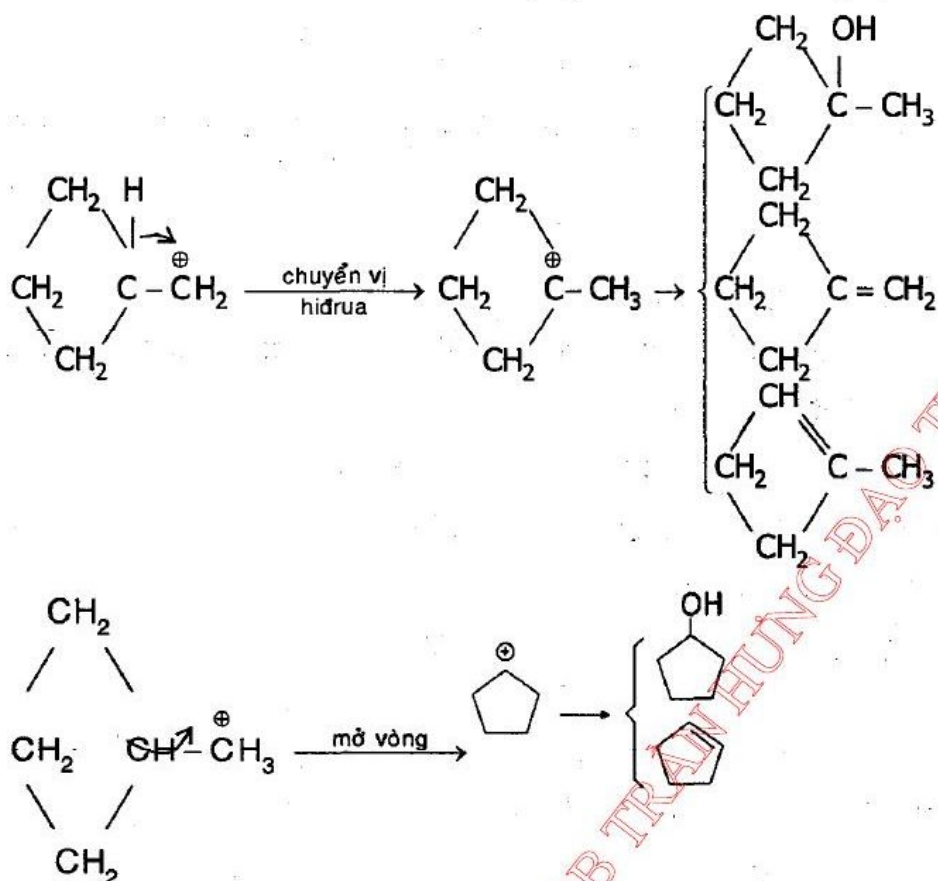


g)



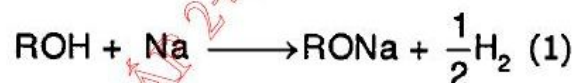
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác





26. a) Theo đề bài ta có: $n_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 2 = 0,4$ (mol); $n_{\text{H}_2} = 0,2$ (mol).

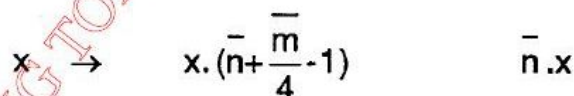
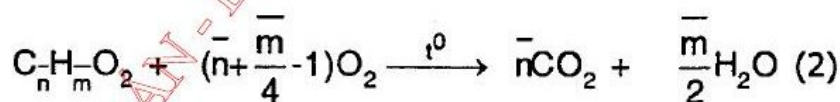
Gọi công thức ancol đơn chức là ROH



Theo (1), có: $n_{\text{ancol}} = 0,4 \text{ mol} = n_{\text{NaOH}} \rightarrow$ Hỗn hợp chứa 2 este của cùng một ancol

b) Gọi công thức chung của 2 este là $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_2$

Gọi số mol este trong 44,2 gam A là x mol



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

Theo đề bài, theo (1, 2, 3) ta có:
$$\begin{cases} x.(12\bar{n} + \bar{m} + 32) = 44,2 \\ x.(\bar{n} + \frac{\bar{m}}{4} - 1) = \frac{63,84}{22,4} = 2,85 \\ x.\bar{n} = 2,3 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0,4 \\ \bar{n} = 5,75 \\ \bar{m} = 9,5 \end{cases}$$

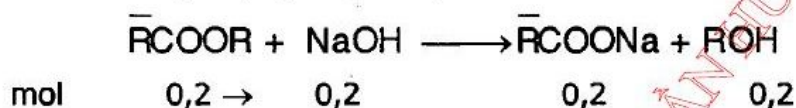
Nhận thấy $\bar{m} = 9,5 = 2.5,75 - 2 = 2\bar{n} - 2$

Do 2 axit là đồng đẳng kế tiếp và 2 este của cùng một ancol $\Rightarrow$ nên 2 este đồng đẳng kế tiếp có công thức chung $C_nH_{2n-2}O_2$

Mặt khác $\bar{n} = 5,75$ nên hai este là $C_5H_8O_2$ và $C_6H_{10}O_2$.

Đặt công thức trung bình của 2 este là: $\bar{R}COOR$

Số mol este trong 22,1 gam A là 0,2 mol.



Theo ĐLBTKL: $m_{ROH} = 22,1 + 0,2.40 - 18,5 = 11,6$ (gam).

$$M_{ROH} = R + 17 = 11,6/0,2 = 58 \Rightarrow R = 41. R \text{ là } C_3H_5-$$

ROH là $CH_2 = CH - CH_2OH$

Công thức cấu tạo hai este là $CH_3COOCH_2CH=CH_2$ và $C_2H_5COOCH_2CH=CH_2$

Do 2 este có CTPT là $C_5H_8O_2$ và $C_6H_{10}O_2$

Gọi a, b lần lượt là số mol $C_5H_8O_2$ và $C_6H_{10}O_2$ trong 44,20 gam hỗn hợp A.

Ta có:

$$\begin{cases} 100a + 114b = 44,2 \\ a + b = 0,3 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 0,1 \\ b = 0,2 \end{cases}$$

% Khối lượng các chất trong hỗn hợp A:

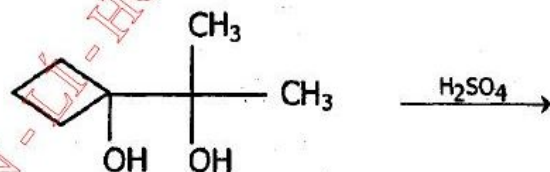
$$\%m_{C_5H_8O_2} = 22,62\% ; \%m_{C_6H_{10}O_2} = 77,38\%$$

Chuyên đề 9:

ANĐEHIT-AXETON-AXIT CACBOXYLIC

A. LÍ THUYẾT TRỌNG TÂM

- Lập sơ đồ chuyển hóa sau đây với các chất vô cơ và các điều kiện phản ứng thích hợp:
 - andehit axetic $\rightarrow$ axeton
 - but-1-in $\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$
 - phenol $\rightarrow$ 1-xiclohexyl-1-xiclohexanol
 - axeton $\rightarrow$ isobutyl metyl xeton.
- Lập sơ đồ điều chế pentanal đi từ các chất đầu sau:
 - pentan-1-ol
 - hex-1-en
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$.
- Lập sơ đồ điều chế các xeton đi từ các chất đầu sau:
 - hex-3-in $\rightarrow$ hexan-3-on
 - benzen $\rightarrow$ *m*-brom axetophenon
 - brombenzen $\rightarrow$ axetophenon
 - 1-metylciclohexen $\rightarrow$ 2-metylciclohexanon.
- Từ benzen, toluen, các hóa chất và điều kiện cần thiết khác, viết sơ đồ tổng hợp:
 - benzandehit
 - p*-nitrobenzophenon
 - 1-phenylpropan-1-ol
- Từ ancol có số nguyên tử $\text{C} \leq 3$ và axetilen, hãy lập sơ đồ điều chế:
 - hexan-3-on
 - pentanal
 - 2-metylpentan-3-on.
- Từ xiclopentan và ancol có số $\text{C} \leq 3$ hãy điều chế:
 - xiclopentancacbandehit
 - pentan-1,5-đial
 - 5-oxohexanal
 - 3-xiclopentylpropanal.
- Viết sản phẩm và giải thích sự hình thành sản phẩm của phản ứng sau:



- Lập sơ đồ tổng hợp:
 - ancol etylic $\rightarrow$ andehit crotomic ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$)
 - ancol etylic $\rightarrow$ pentan-3-on
 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$
 - axetilen $\rightarrow$ butan-2-on.
- Từ etan và các chất vô cơ thích hợp, lập sơ đồ tổng hợp các chất sau:
 - andehit axetic
 - axeton
 - butan-2-on
 - 2-metylpropanol
 - butanol
 - 3,3-đimetylbutan-2-on (pinacolon).

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

10. Viết sản phẩm phản ứng của $C_6H_5CH=CHCHO$ với:

- a) $NaBH_4$ b) $LiAlH_4$ c) H_2/Ni d) Ag_2O/NH_3

11. Viết sản phẩm phản ứng của metyl xiclohexyl xeton với:

- a) $LiAlH_4$ b) Zn/HCl c) $NH_2NH_2/NaOH, t^0$ d) HNO_3, t^0

12. Từ axetanđehit, các chất và điều kiện cần thiết viết phương trình hóa học điều chế spiro [2.2] pentan.

13. Xác định sản phẩm chính của các phương trình hóa học sau:

- a) $CH_3CHO + CH_3COCH_3 \xrightarrow{NaOH}$ b) $HCHO + (CH_3)_3C-CHO \xrightarrow{NaOH}$
 c) $HCHO + (CH_3)_2CH-CHO \xrightarrow{Ca(OH)_2}$

14. Cho sơ đồ phản ứng: $X \xleftarrow{LBAH} (CH_3)_2CHCOCl \xrightarrow{LiAlH_4} Y$

Trong đó LBAH là liti tri-tert-butylat nhôm hiđrua.

- a) Viết công thức cấu tạo của X và Y.
 b) Giải thích tại sao có các sản phẩm khác nhau như thế.
 c) Viết phương trình hóa học điều chế LBAH.

15. Cho phản ứng sau: $(C_6H_5)_3P + CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow A \xrightarrow{n-C_4H_9Li} B$

- a) Xác định A, B.
 b) Giải thích cấu trúc của B.
 c) Viết phương trình hóa học của B với metyl etyl xeton.

16. Tìm ba phương pháp tổng hợp metylen xiclohexan. Tại sao không dùng phương pháp dehiđrat hóa xiclohexylcacbinol?

17. Từ glixerol, viết các phương trình hóa học điều chế 2,3-dihidroxiopropanal.

18. Cho sơ đồ phản ứng: L-glixeranđehit $\xrightarrow{HCN} A \xrightarrow{H_2O/NaOH} B \xrightarrow{HNO_3} C$

Xác định cấu trúc của chất C.

19. Xác định sản phẩm tạo thành từ các phản ứng sau:

- a) $CH_3COCH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{H^+}$ b) $CH_3COCH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{OH^-}$

20. Người ta pha chế thuốc chữa bệnh viêm họng loại nhẹ trong gia đình theo cách đơn giản như sau: cho nước sôi vào cốc chứa $NaHCO_3$ rồi thêm dung dịch cồn iot và lắc đều, để nguội bớt sẽ được cốc thuốc súc họng. Viết các phương trình hóa học xảy ra và nêu những dấu hiệu bề ngoài để nhận ra một số phản ứng.

21. Để tách xiclohexanon có nhiệt độ sôi 156^0C ra khỏi hỗn hợp xiclohexanon và xiclohexanol người ta làm như sau: lắc hỗn hợp với dung dịch $NaHSO_3$ bão hòa trong nước. Để yên một lúc rồi thêm ete etylic, lắc đều. Tách lấy phần ete và phần nước. Thêm dung dịch $NaOH$ hay dung dịch H_2SO_4 loãng vào phần nước, sau đó chiết ete, tách lấy phần ete rồi làm khan bằng Na_2SO_4 , cất cách thủy đuổi ete sau đó lấy xiclohexanon.

- a) Giải thích ngắn gọn cách tiến hành thí nghiệm.
 b) Viết các phương trình phản ứng hóa học và cho biết vai trò của axit, bazơ trong thí nghiệm trên.

22. Cho 48 gam ancol etylic tác dụng với hỗn hợp $K_2Cr_2O_7$ và H_2SO_4 . Sản phẩm hữu cơ được tách ngay ra khỏi môi trường phản ứng bằng phương pháp chưng cất và dẫn vào lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$. Sau khi kết thúc phản ứng tách được 123,8 gam Ag.

- Viết phương trình phản ứng oxi hóa ancol.
- Vì sao phải tách ngay sản phẩm ra khỏi môi trường.
- Tính hiệu suất của phản ứng oxi hóa ancol.

23. Một hợp chất hữu cơ A gồm C, H, O có 50% oxi về khối lượng. Người ta cho A qua ống đựng 10,4 gam CuO nung nóng thu được hai chất hữu cơ B, C và 8,48 g chất rắn. Mặt khác cho hỗn hợp hai chất hữu cơ trên tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$ tạo ra hỗn hợp hai muối và 38,88 gam Ag. Cho hỗn hợp 2 muối đó tác dụng với NaOH và đun nhẹ thu được khí E.

- Tính khối lượng chất A ban đầu.
- Tính thể tích khí E ở $25^\circ C$ và 1 atm.

24. Có 5 lọ không nhãn riêng rẽ chứa các hợp chất sau: $C_6H_5COCH_3$, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, C_6H_5CHO , C_6H_5COOH , $C_6H_5COC_2H_5$ được kí hiệu ngẫu nhiên A, B, C, D, E. Xác định các chất tương ứng với các kí hiệu chữ cái biết:

- Cho vào mỗi chất một ít giọt dung dịch hỗn hợp $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ và lắc đều, sau vài phút thấy A và C biến đổi dung dịch màu da cam thành xanh lục.
- Cho vào mỗi chất một ít dung dịch NaOH loãng rồi lắc mạnh thì chỉ thấy riêng chất B tan được.
- Khi đun nóng với I_2 trong dung dịch NaOH thấy A và E cho kết tủa màu vàng.
- A, D, E đều tác dụng với 2,4-đinitrophenyl hidrazin cho kết tủa màu đỏ da cam.

25. Hợp chất A có công thức phân tử $C_7H_{14}O_2$ phản ứng được với anhidrit axetic tạo thành $C_7H_{13}O(OCOCH_3)$ gọi là chất B, không phản ứng với phenylhidrazin. Khi chế hóa bằng $Pb(OCOCH_3)_4$, hợp chất A được chuyển thành hợp chất C có công thức phân tử là $C_7H_{12}O_2$ và C phản ứng với NH_2OH tạo thành $C_7H_{12}(=N-OH)_2$, khử được dung dịch Fehling và khi chế hóa bằng NaOI phản ứng với 4 mol tác nhân, tạo thành iodoform và axit adipic. Hãy giải thích hiện tượng của thí nghiệm trên và đưa ra kết luận về cấu tạo của A.

26. Hợp chất hữu cơ X chứa C, H, O có tỉ khối so với heli bằng 34. Khi đốt cháy hoàn toàn 1,36 g X thu được 1,08 g H_2O và 2,2 g CO_2 . Cho hơi của X đi qua ống sứ chứa CuO đốt nóng thu được chất hữu cơ Y có khối lượng mol nhỏ hơn của X là 8 gam. Khi cho 2,56 gam chất Y tác dụng hết với dung dịch $AgNO_3/NH_3$ thu được 17,28 gam Ag. Cho X vào dung dịch NaBr bão hòa, sau đó thêm từ từ H_2SO_4 đặc vào hỗn hợp, thu được chất hữu cơ Z không chứa oxi. Đun Z với bột Zn thu được hợp chất hữu cơ Q có tỉ khối so với hidro nhỏ hơn 45. Xác định công thức cấu tạo X, Y, Z, Q.

27. Từ axetilen và các chất vô cơ cần thiết khác hãy tổng hợp các hợp chất sau:

- axit axetilen đicacboxylic, $HOOC-C\equiv C-COOH$.
- axit malonic, $CH_2(COOH)_2$

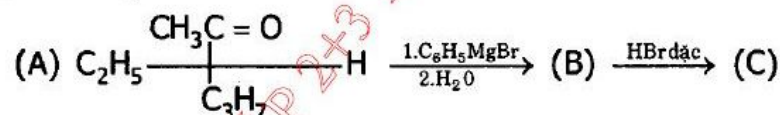
a) KOH
d) PCl_5
g) CaO
j) H_2 , xúc tác Ni, 20°C , 1 atm

b) Al
e) dung dịch KMnO_4 , nóng
h) Na_2CO_3
k) H_2SO_4 bốc khói

c) HNO_3 đặc / H_2SO_4 đặc
f) LiAlH_4
i) dung dịch NH_3
l) CH_3Cl , AlCl_3

a) axit *p*-toluic b) axit benzoic c) ~~axit~~ phenyl axetic
d) axit *m*-clobenzoic e) axit *p*-clobenzoic f) axit *p*-bromphenylaxetic
g) axit α -bromphenylaxetic h) axit benzen-1,2,4-tricacboxylic.

31. Cho sơ đồ phản ứng:



- a) Viết cơ chế phản ứng và công thức cấu tạo các sản phẩm.
b) Gọi tên các cấu hình của (B) và (C) theo R, S.

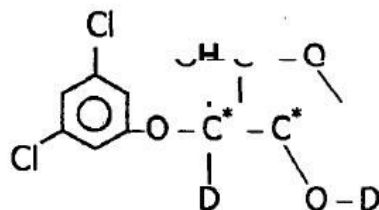
a) axit xiclobutan cacboxylic b) xiclopentanon

33. Axit xiclobutan dicarboxylic có 5 đồng phân A, B, C, D, E. Trong đó A dễ dàng mất nước tạo anhidrit nội phân tử. B tạo anhidrit khi đun nóng. Đun nóng C giải phóng khí CO_2 . Trong các điều kiện trên D, E không có hiện tượng gì. Xác định cấu trúc của các axit trên.

34. Hợp chất A ($C_9H_{10}O_2$) phản ứng với dung dịch $NaHCO_3$ giải phóng khí CO_2 . A không làm mất màu dung dịch nước brom, không phản ứng với CH_3OH khi có mặt H_2SO_4 đặc. Mặt khác, khi cho H_2SO_4 đặc vào A, sau đó cho hỗn hợp vào CH_3OH đã được làm lạnh thì được hợp chất B ($C_{10}H_{12}O_2$).

- a) Xác định công thức cấu tạo của A.
b) Giải thích các tính chất trên của A và sự tạo ra B.

35. Từ Al_4C_3 , CaC_2^* và những chất vô cơ khác không chứa C tùy ý chọn, hãy viết phương trình hóa học điều chế:



Trong đó: C là đồng vị ^{12}C , C* là đồng vị ^{13}C

H là đồng vị ^1H (proti), D là đồng vị ^2H (đơteri).

36. Hãy đề xuất phương pháp tổng hợp các hợp chất đánh dấu sau đây, được sử dụng $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ hoặc $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ như là nguồn cung cấp ^{14}C và các chất hữu cơ tùy chọn:

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^{14}\text{COOH}$

b) $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

37. Hỗn hợp X gồm hai chất hữu cơ A và B chỉ chứa chức ancol và andehit. Trong cả A và B số nguyên tử H đều gấp đôi số nguyên tử C, gốc hidrocacbon có thể no hoặc có một liên kết đôi. Nếu lấy cùng số mol A hoặc B cho phản ứng hết với Na thì đều thu được V lít hiđro còn nếu lấy số mol như thế cho phản ứng hết với hiđro thì cần 2V lít. Cho 33,8 gam X phản ứng hết với Na thu được 5,6 lít hiđro ở đktc. Nếu lấy 33,8 gam X phản ứng hết với AgNO_3 trong NH_3 sau đó lấy Ag sinh ra phản ứng hết với HNO_3 đặc thì thu được 13,44 lít NO_2 ở đktc.

a) Tìm CTPT, CTCT của A, B?

b) Cần lấy A hay B để khi phản ứng với dung dịch thuốc tím ta thu được ancol đa chức? Nếu lấy lượng A hoặc B có trong 33,8 gam X thì cần bao nhiêu ml dung dịch thuốc tím 0,1M để phản ứng vừa đủ với X tạo ra ancol đa chức?

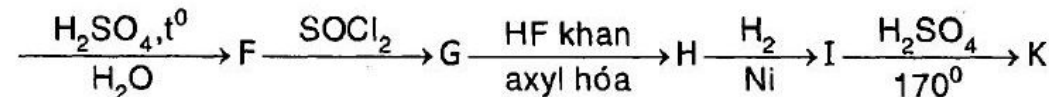
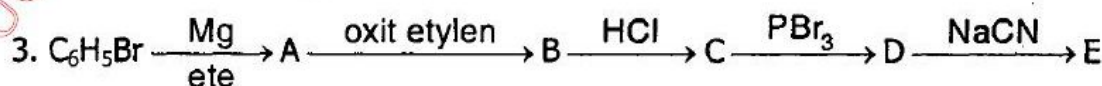
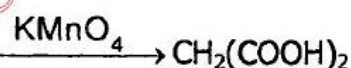
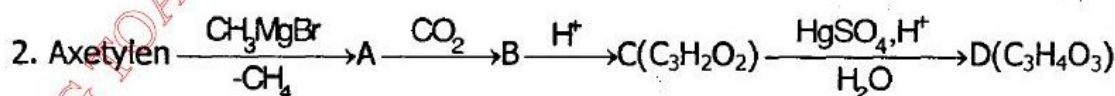
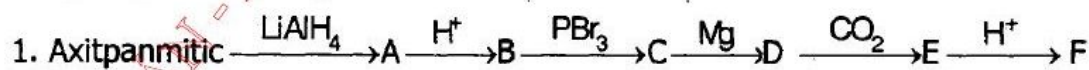
38. Cho axit cacboxylic (A) no, đa chức, mạch hở chứa n nguyên tử cacbon và a nhóm cacboxyl trong phân tử. Để trung hoà 5,2 gam axit A cần dùng 16 ml dung dịch NaOH 20% ($d = 1,25 \text{ g/ml}$).

a) Lập biểu thức liên hệ giữa n và a.

b) Cho $n = (a + 1)$. Xác định công thức phân tử, viết công thức cấu tạo và gọi tên theo danh pháp IUPAC của A.

c) Cho 10,4 gam A tác dụng với 6,9 gam ancol etylic (có xúc tác H_2SO_4 đặc t°), thu được sản phẩm hữu cơ duy nhất X có khối lượng là 10,56 gam. Tính hiệu suất phản ứng este hoá.

39. Thực hiện chuỗi chuyển hóa sau:



Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

40. Hai hợp chất thơm A và B đều có công thức phân tử $C_nH_{2n-8}O_2$. Hơi B có khối lượng riêng 5,447 g/l (đktc). A có khả năng phản ứng với kim loại Na giải phóng H_2 và có phản ứng tráng gương. B phản ứng được với Na_2CO_3 giải phóng khí CO_2 .

- Viết công thức cấu tạo của A, B.
- A có 3 đồng phân A_1 ; A_2 ; A_3 , trong đó A_1 là đồng phân có nhiệt độ sôi nhỏ nhất. Xác định công thức cấu tạo của A_1 , giải thích.
- Viết sơ đồ chuyển hoá o-crezol thành A_1 ; toluen thành B.

41. Cho biết hợp chất cacbonyl và tác nhân khử cần dùng để tạo ra các sản phẩm sau:

- $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$ (2 cách)
- $PhCH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_3$ (2 cách)



cis và trans

42. Giá trị pH của môi trường dung dịch axit $RCOOH$ 0,2263% là 2,536, sau khi pha loãng gấp đôi (pha loãng dung dịch ban đầu lên 2 lần) thì pH của dung dịch bằng 2,692.

- Tính hằng số phân li của axit.
- Tính nồng độ mol của axit trong dung dịch gốc.
- Xác định khối lượng phân tử và công thức cấu tạo của axit, biết tỉ khối của dung dịch ban đầu là 1.

43. Từ etilen, lập sơ đồ điều chế pent-1-en-3-on (các chất vô cơ và các điều kiện coi như có đủ).

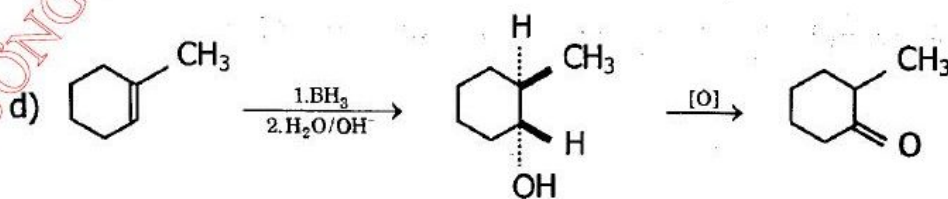
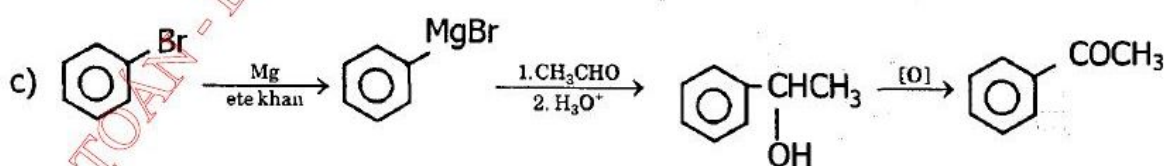
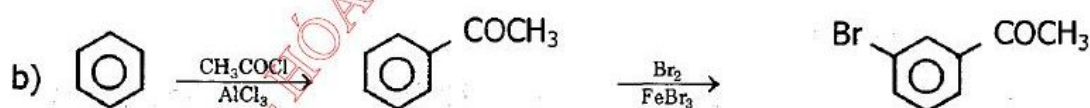
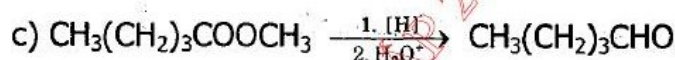
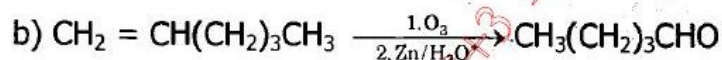
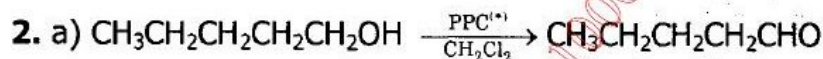
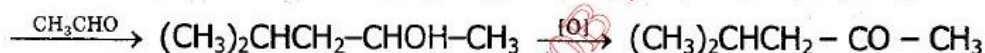
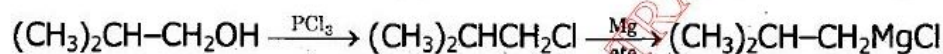
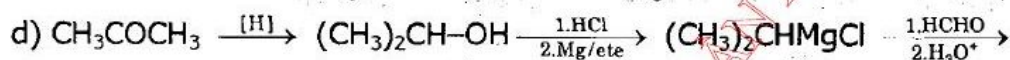
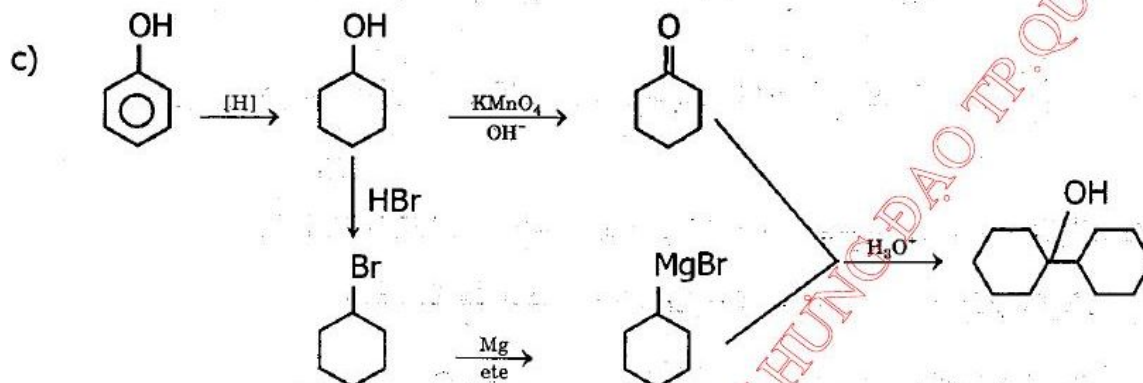
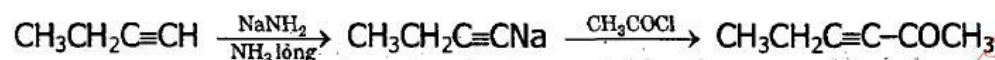
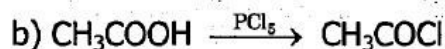
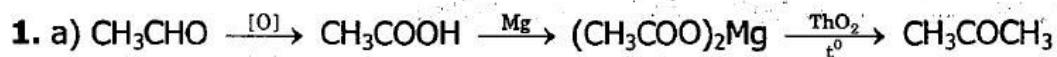
44. Giải thích cơ chế phản ứng và xác định cấu trúc sản phẩm khi đun các chất sau trong dung dịch bazơ:

- Benzandehit
- 2,2-dimetylpropanal
- Butanon và benzandehit thu được chất A. Nếu đun trong axit thì thu được sản phẩm có cấu trúc như thế nào?

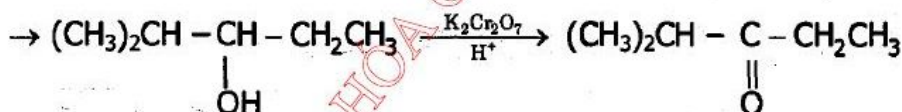
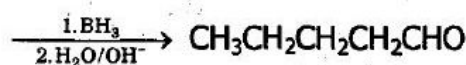
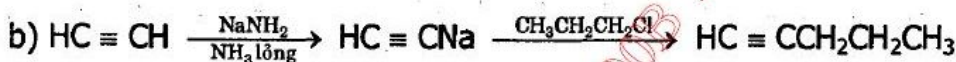
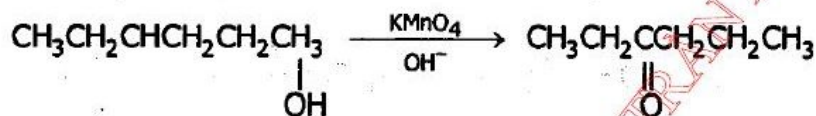
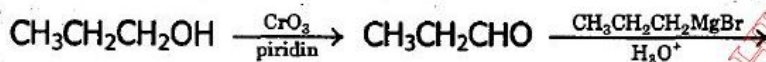
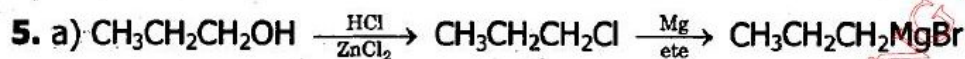
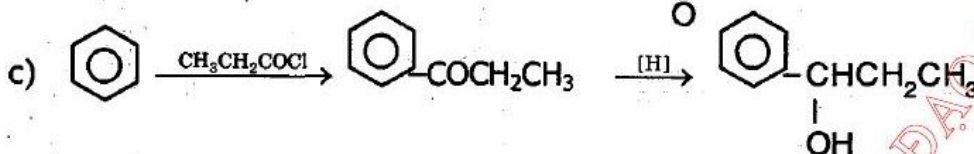
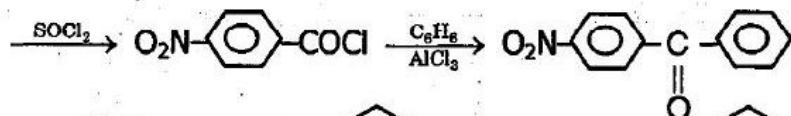
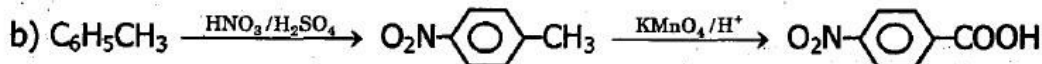
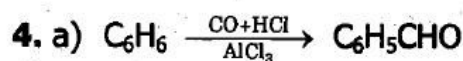
45. Giải thích cơ chế, cho biết cấu trúc sản phẩm khi:

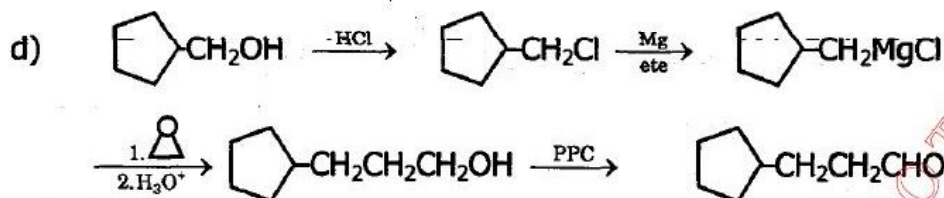
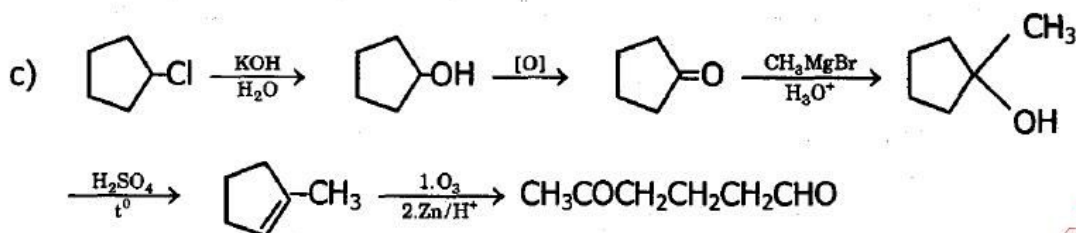
- Cho axeton tác dụng với andehitfomic và dimetyl amin.
- Cho 3-metylbutanon tác dụng với andehit fomic và dimetyl amin.
- Cho 1-metylcyclopentanon tác dụng với andehitfomic và dimetyl amin.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

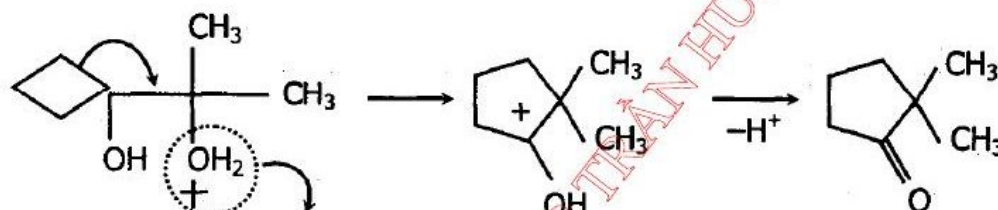


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

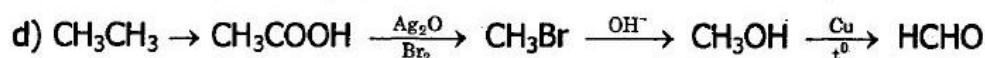
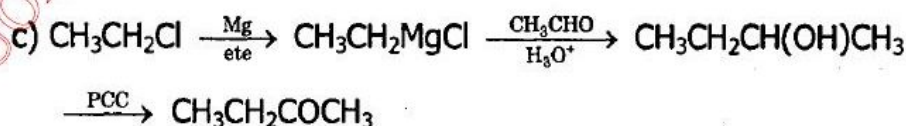
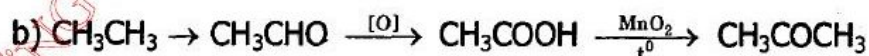
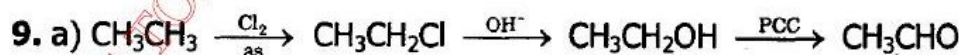
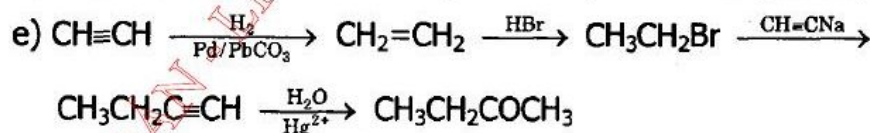
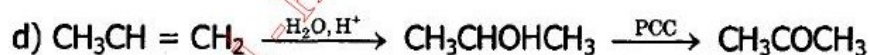
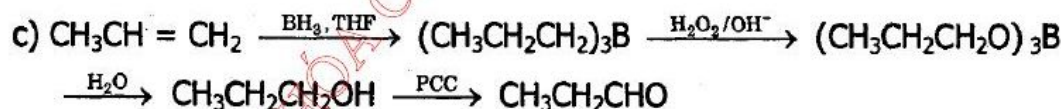
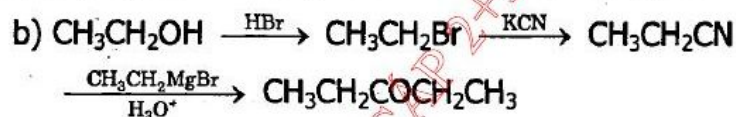




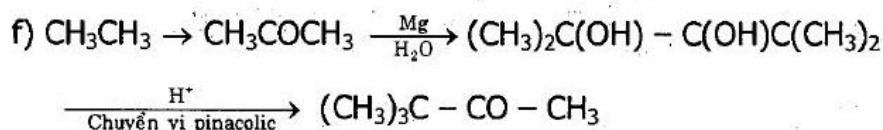
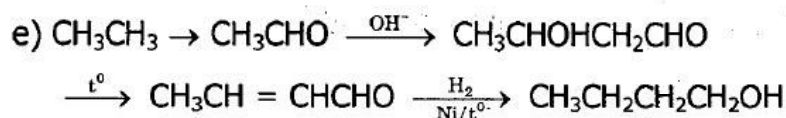
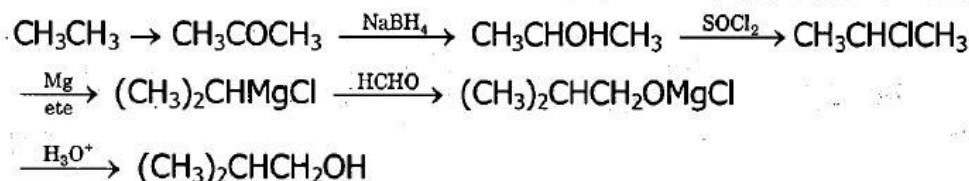
7. Phản ứng của pinacol luôn có chuyển vị gọi là chuyển vị pinacol – pinacolon với sự chuyển dời một cạnh của vòng ít cạnh (sức căng lớn) sang vòng nhiều cạnh hơn (sức căng nhỏ):



Sản phẩm là xiclopentanon thế vì sự hình thành cation xiclobutyl là không thể được do sức căng lớn khi chuyển từ góc 90° sang 120° .



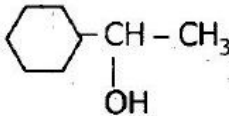
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

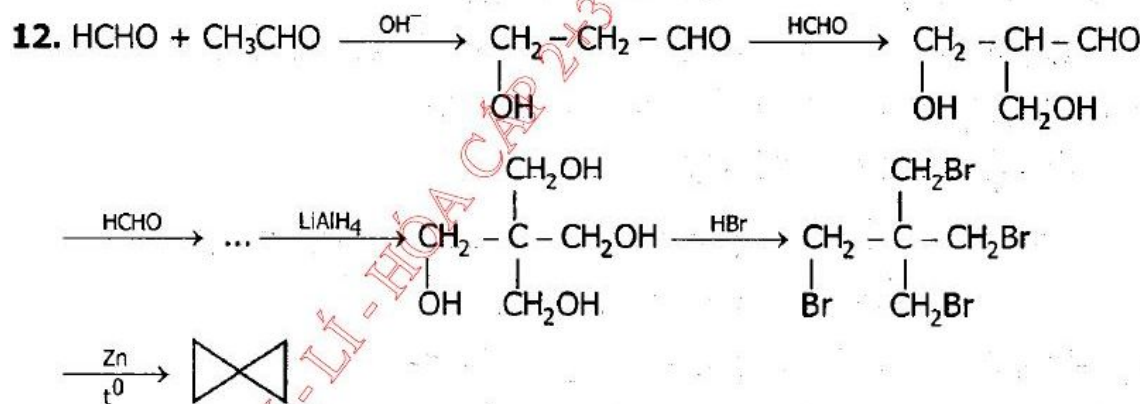
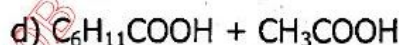


10. a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$

b)

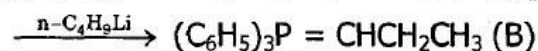
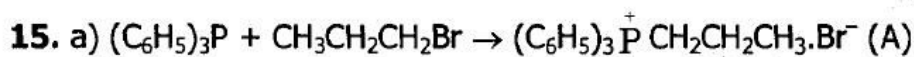
d)

11. a) 
 c) $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}_2$



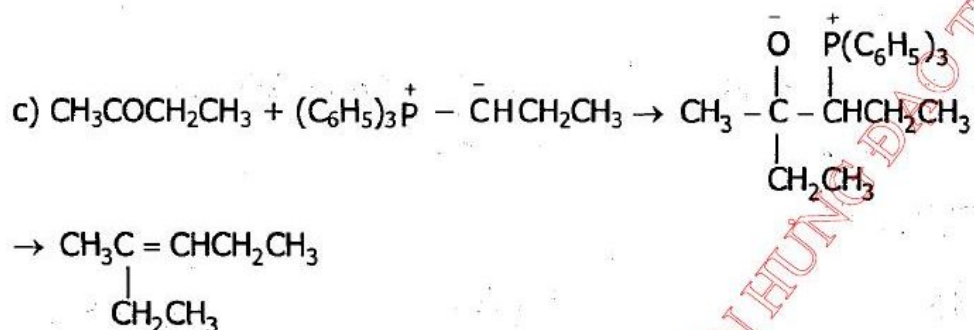
13. a) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
 b) $\text{HCOOH} + (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
 c) $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$

14. a) X là $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, Y là $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$.
 b) Tác nhân khử LBAH kém hơn LiAlH_4
 c) $\text{LiAlH}_4 + 3(\text{CH}_3)_3\text{COH} \rightarrow \text{Li}(\text{OCH}_3)_3\text{AlH} + 3\text{H}_2$



b) B là photphoran hay ylid, tuy có liên kết đôi $C = P$ có sự xen phủ của orbital 3d nhưng sự xen phủ này nhỏ mà thực tế tồn tại ở dạng lưỡng cực ổn định

$(C_6H_5)_3P^+ - CH^-CH_2CH_3$. Khi phản ứng với nhóm cacbonyl, ylid đóng vai trò của một nucleophin.



16. Ba phương pháp:

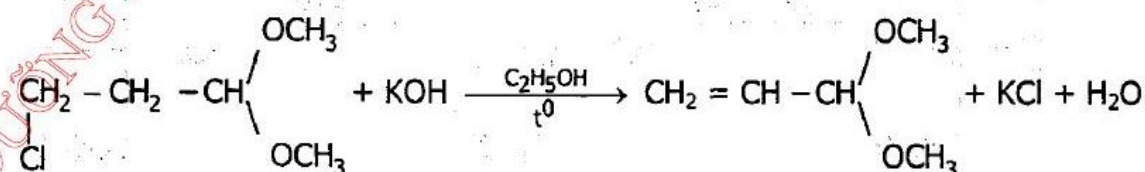
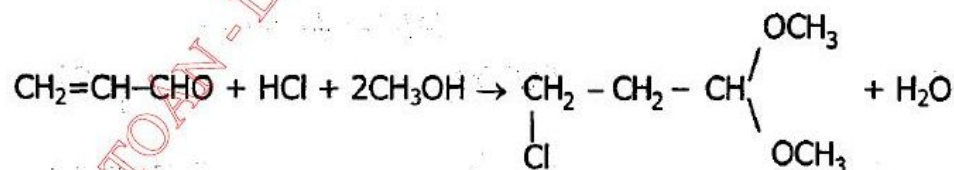
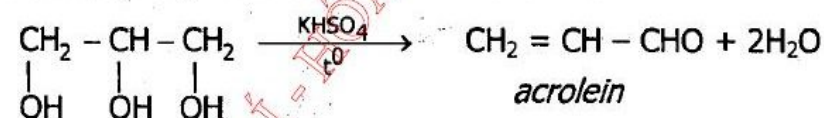
a) Xiclohexanon + $[(C_6H_5)_3P^+CH_2]Br^- \rightarrow$ metylenxiclohexan (phản ứng Wittig)

b) 1-clometyl xiclohexan + $(CH_3)_3CO^-K^+ \rightarrow$ metylen xiclohexan (phản ứng tách trái Maccopnhicop)

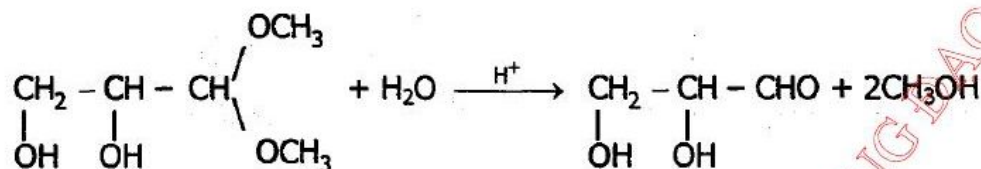
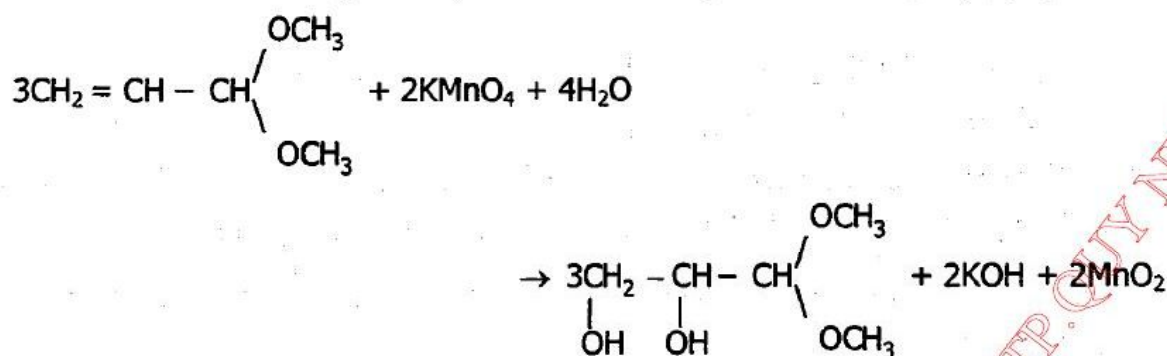
c) Xiclohexyl clometan + KOH/ancol $\rightarrow$ metylen xiclohexan (phản ứng tách theo Maccopnhicop)

Nếu từ xiclohexylcabinol ($C_5H_{11}CH_2OH$) loại nước không cho metylen - xiclohexan vì có phản ứng chuyển vị cho 1 - metylxiclohexan.

17. Các phương trình hóa học:

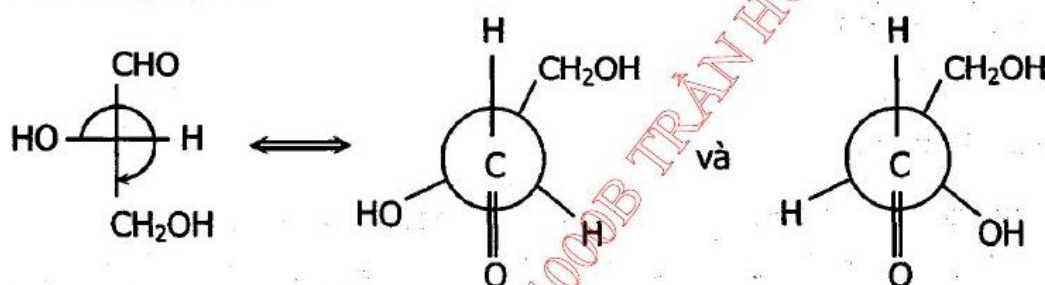


Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



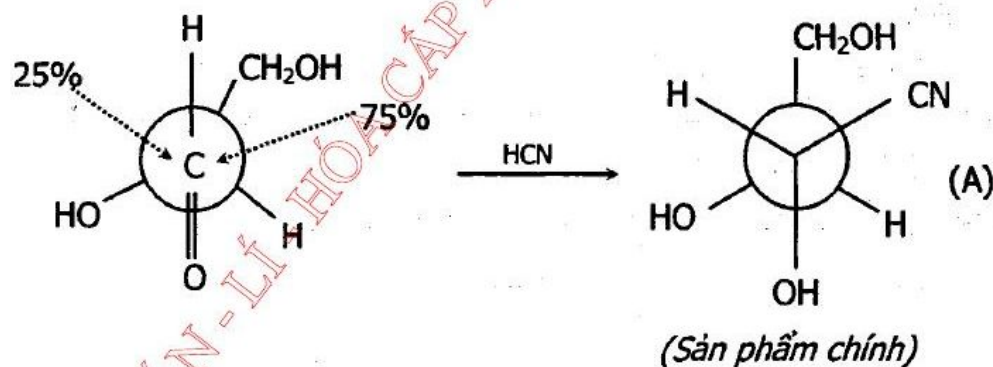
2,3-đihidroxiopropanal

18.

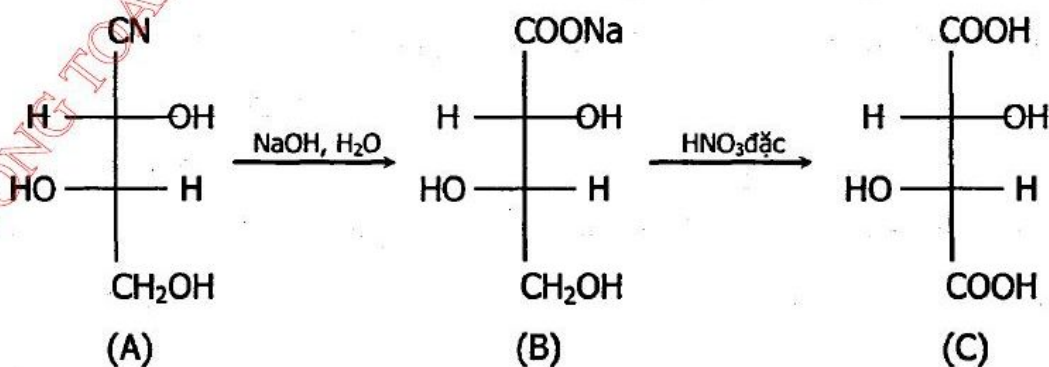


L-glixerandehit
(Dạng S)

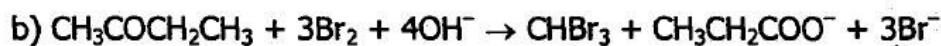
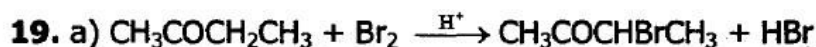
(phù hợp quy tắc Cram)



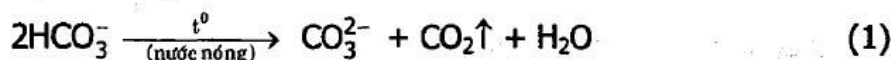
(Sản phẩm chính)



Axit (2R, 3R) – tartaric
(Dạng threo)



20. Các phản ứng:

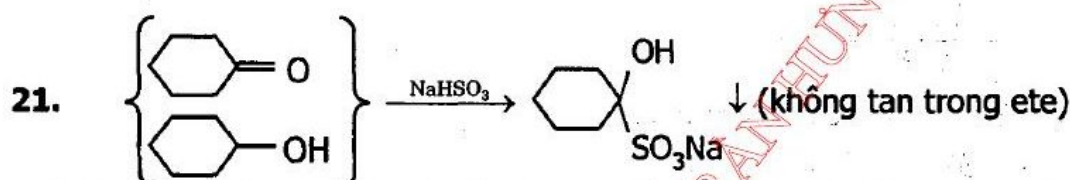


CO_3^{2-} làm cho dung dịch có tính kiềm mạnh ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$)



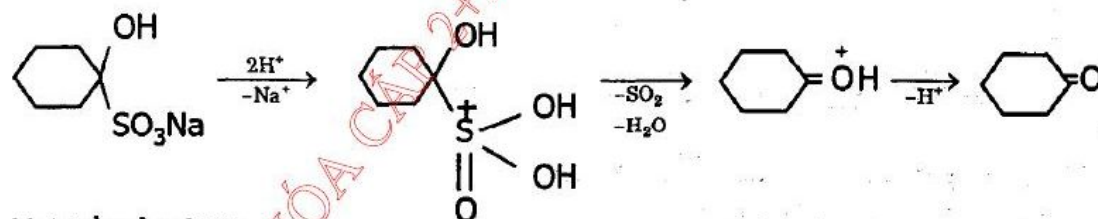
Nhờ CHI_3 có tính diệt khuẩn, chữa viêm họng.

Nhận ra (1) do có bọt khí, (2) do cồn iot mất màu, (3) tạo ra kết tủa màu vàng (phản ứng iodoform).

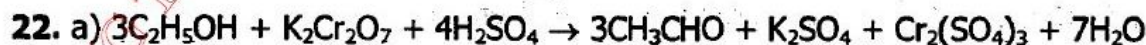
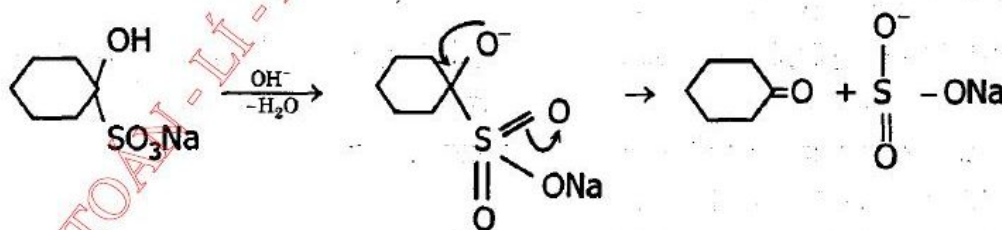


Phần nước thêm NaOH , H_2SO_4 loãng để hòa tan kết tủa, chiết bằng ete lấy xiclohexanon.

- Na_2SO_4 khan làm khô nước
- Cất ở 159°C lấy xiclohexanon
- Vai trò của H^+ :

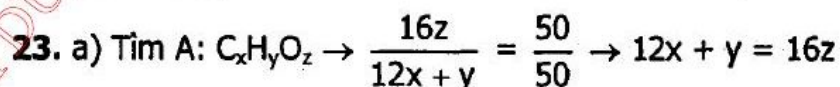


- Vai trò của OH^- :



b) Tách CH_3CHO ra ngay để khỏi bị oxi hóa thành CH_3COOH .

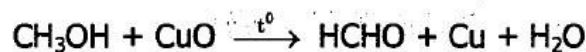
c) $\text{H} = 55\%$



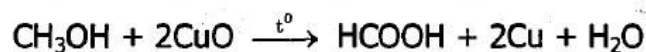
- $z = 1 \rightarrow 12x + y = 16 \rightarrow x = 1, y = 4 (\text{CH}_4\text{O})$
- $z = 2 \rightarrow 12x + y = 32 \rightarrow x = 2, y = 8 (\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2)$

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

→ A chỉ có thể là CH_4O hay CH_3OH



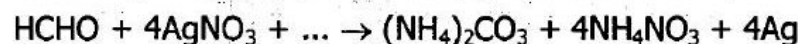
x x x x



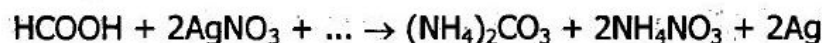
y 2y y 2y

$$m_{\text{CuO dư}} + m_{\text{Cu}} = 8,48 \rightarrow [10,4 - 80(x + 2y)] + 64(x + 2y) = 8,48$$

→ $x + 2y = 0,12$ (1). B là HCHO , C là HCOOH .



x x 4x 4x



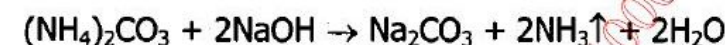
y y 2y 2y

$$\rightarrow 4x + 2y = \frac{38,88}{108} = 0,36 \text{ (2)}$$

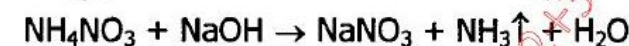
Giải hệ (1, 2) → $x = 0,08$ và $y = 0,02$

a) $m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32(x + y) = 3,2 \text{ gam}$

b) $n_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = x + y = 0,1$ và $n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 4x + 2y = 0,36$



0,1 0,2



0,36 0,36

$$\rightarrow n_{\text{NH}_3} = 0,56 \text{ mol} \rightarrow V_E = \frac{nRT}{P} = 13,684 \text{ lit.}$$

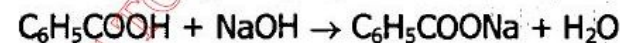
24. a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ oxi hóa ancol, andehit.



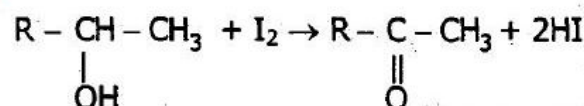
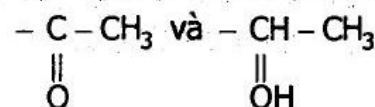
(da cam)

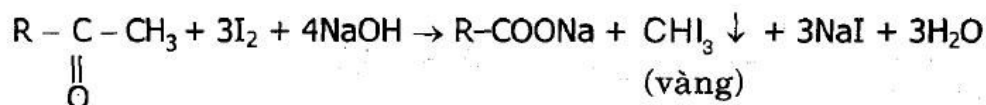
(xanh lục)

b) Chất tan trong dung dịch NaOH loãng là axit benzoic.

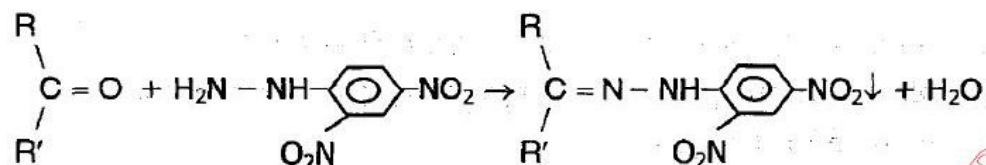


c) I_2/NaOH phản ứng đặc trưng nhận ra hai nhóm chức:





d) 2,4-đinitrophenyl hidrazin nhận ra hợp chất cacbonyl



Suy ra: A là $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

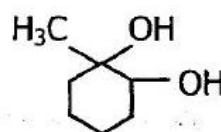
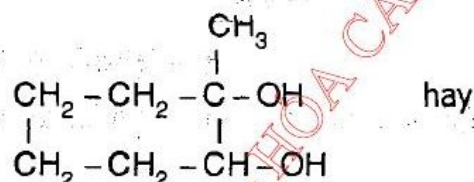
B là $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

C là $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

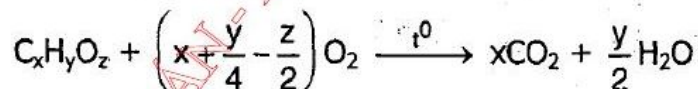
D là $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$

E là $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$

25. Sự tạo thành monoaxetat chứng tỏ có mặt nhóm ancol bậc một hay bậc hai, không phản ứng với phenylhidrazin chứng tỏ nguyên tử oxi thứ hai không phải của nhóm cacbonyl. Phản ứng với chì tetraaxetat đó là sự phân hủy glycol thành hai nhóm cacbonyl, bởi vì những nhóm cacbonyl này ở trong cùng một phân tử (C) nên nhóm glycol phải là một bộ phận của vòng. Phản ứng với dung dịch Fehling cho biết ít nhất có một nhóm cacbonyl là andehit, còn sự tạo thành iodoform cho thấy sự có mặt của nhóm metylxeton. Axit adipic $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ phải được tạo thành từ xetoandehit $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ còn glycol A phải có cấu tạo sau:



26. X là $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ có $M_x = 34.4 = 136 \text{ g/mol}$

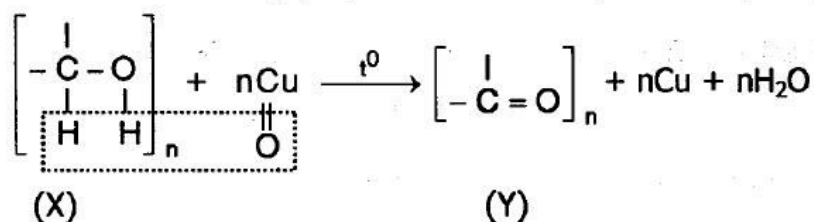


$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2} = \frac{2,2}{44} = 0,05 \\ n_{\text{H}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot \frac{1,08}{18} = 0,12 \\ n_{\text{O}} = \frac{m_x - m_{\text{C}} - m_{\text{H}}}{16} = 0,04 \end{array} \right\} \rightarrow x : y : z = 5 : 12 : 4$$

→ X là $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4)_m \rightarrow M_x = 136m = 136 \rightarrow m = 1$

• X phản ứng với CuO nung nóng → X phải là ancol bậc I hoặc II.

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác



1 mol X phản ứng tạo thành 1 mol Y $\rightarrow \Delta m = 2n = 8 \rightarrow n = 4$

• Y tham gia phản ứng tráng bạc $\rightarrow$ Y có dạng tổng quát $\text{R}(\text{CHO})_f$ có:

$$M_Y = 136 - 8 = 128.$$

Ta có:

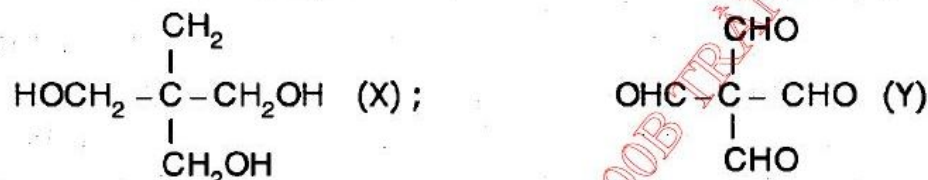


$$\frac{2,66}{128} = 0,02$$

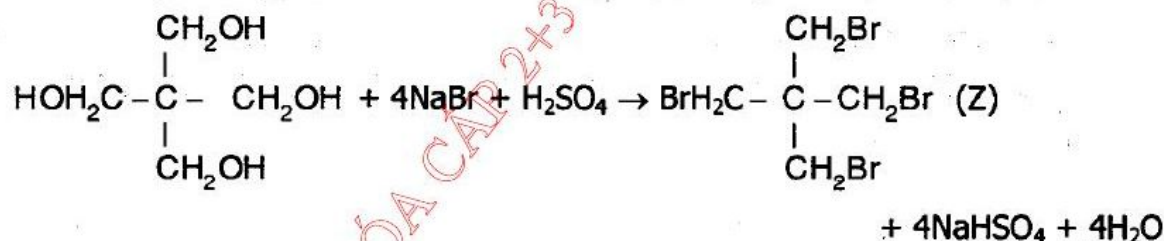
$$\frac{17,28}{108} = 0,16$$

$\rightarrow f = 4 \rightarrow$ trong Y có 4 nhóm CHO $\rightarrow$ X có 4 nhóm CH_2OH

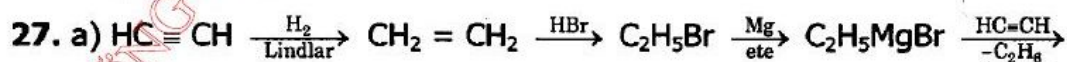
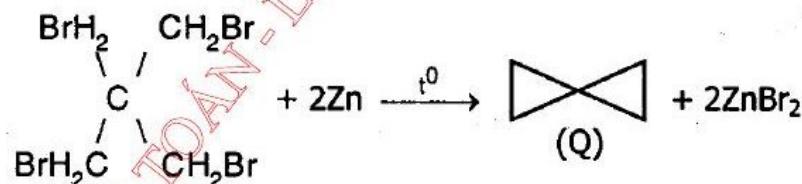
$\rightarrow$ CTPT của X: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4 \rightarrow$ CTCT:

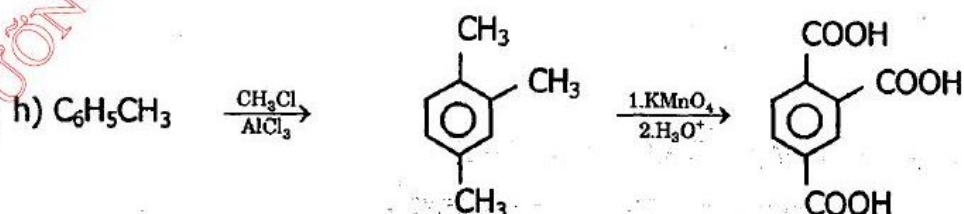
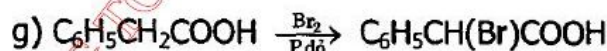
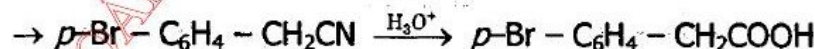
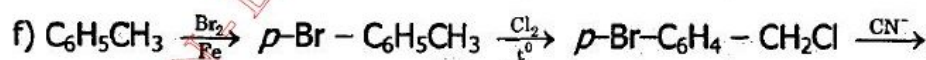
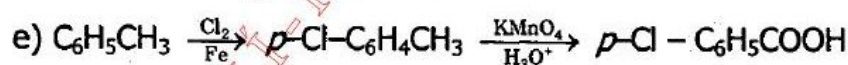
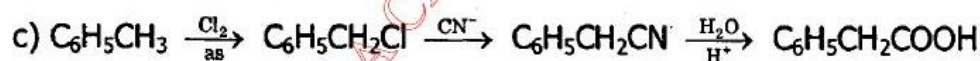
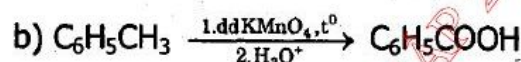
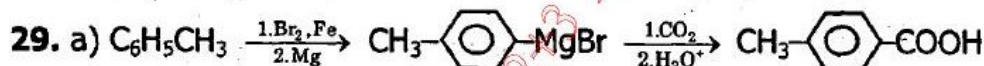
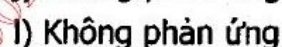
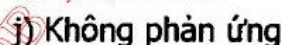
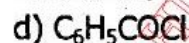
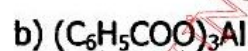
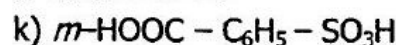
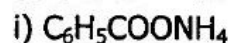
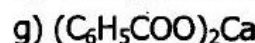
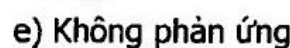
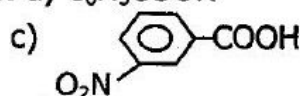
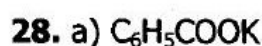
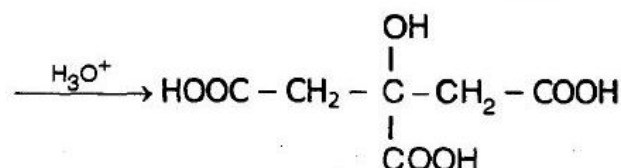
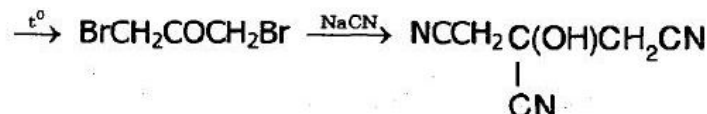
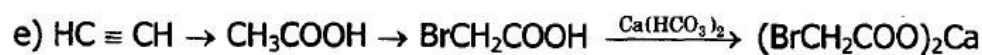
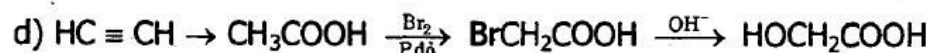
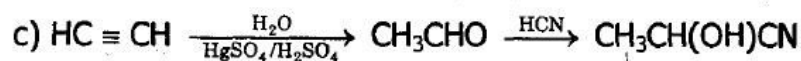


• X phản ứng với dung dịch bão hòa $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ đặc:

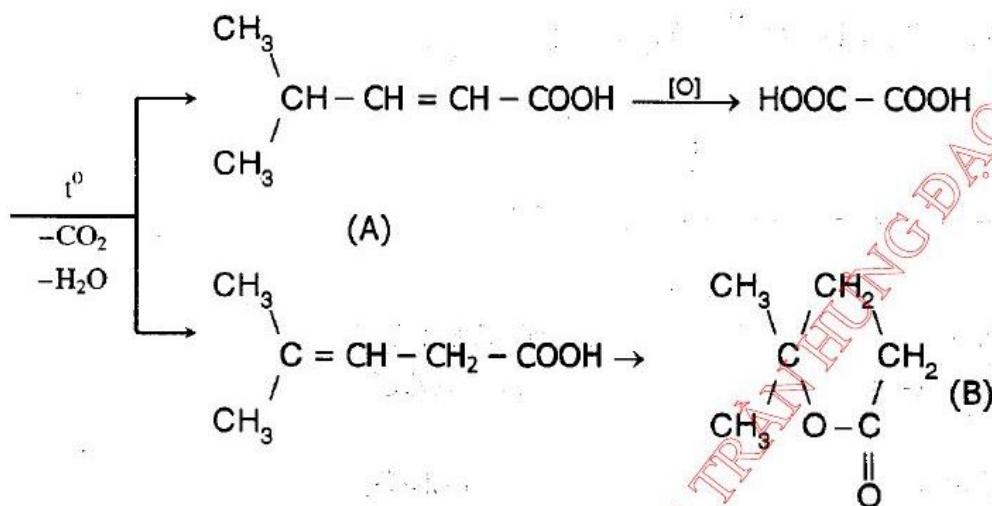
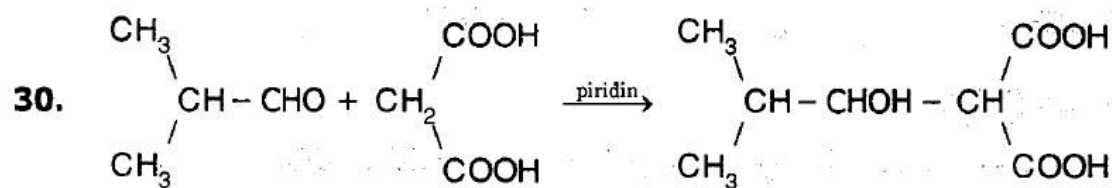


• Z phản ứng với bột Zn $\xrightarrow{t^0}$ Q có $M_Q < 90 \rightarrow$ Q không chứa nguyên tử Br $\rightarrow$ tách 4 nguyên tử Br tạo mạch vòng:

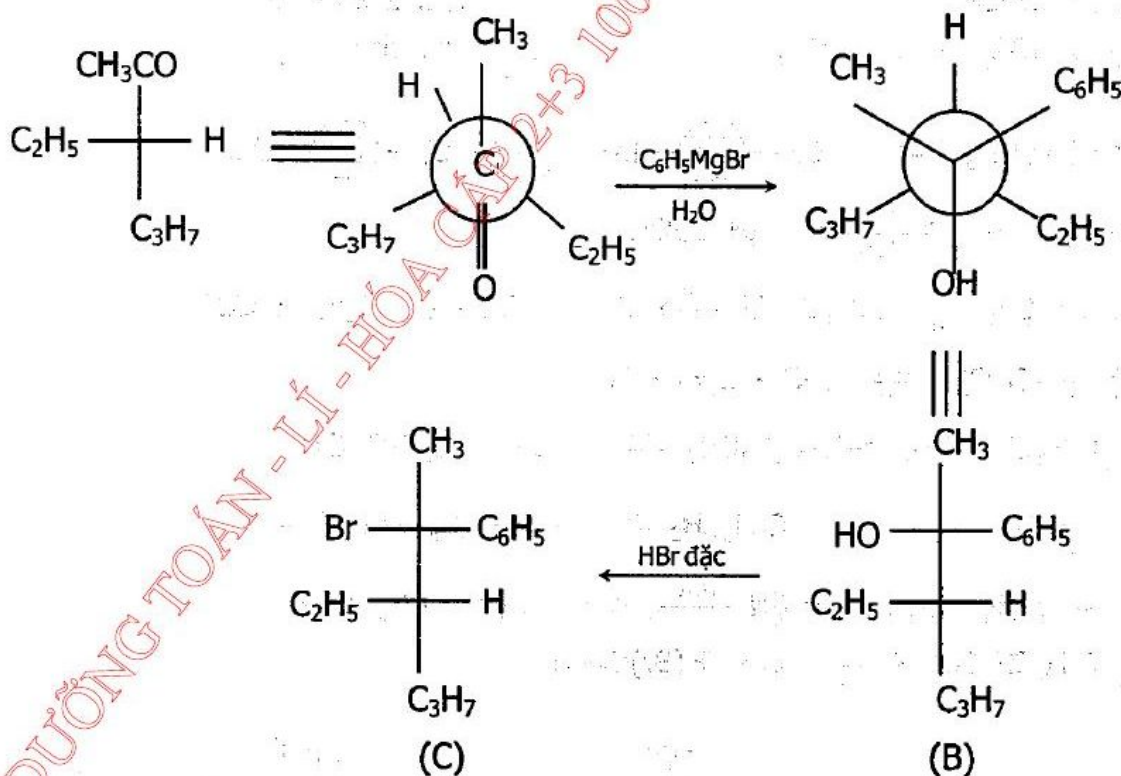




Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

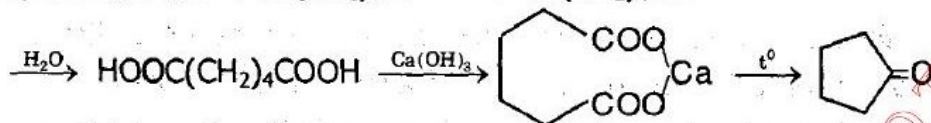
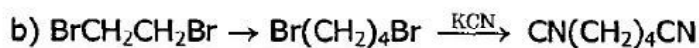
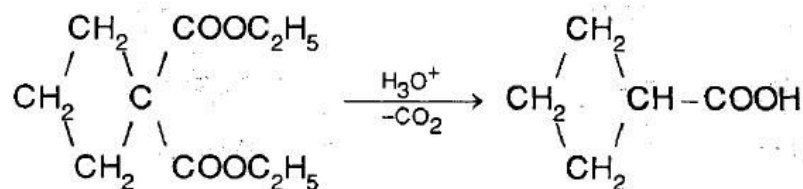
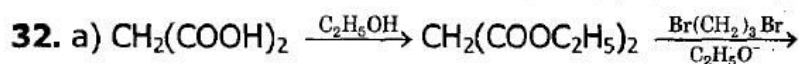


31. a) CH_3CO

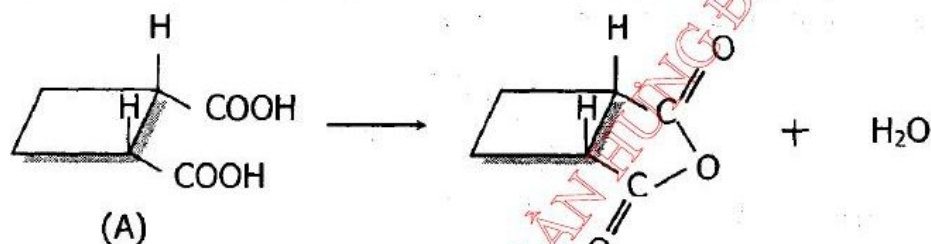


b) B là (2R, 3S) – 2-phenyl – 3-ethylhexan-2-ol

C là (2R, 3S) – 2-phenyl – 2-brom – 3-ethylhexan

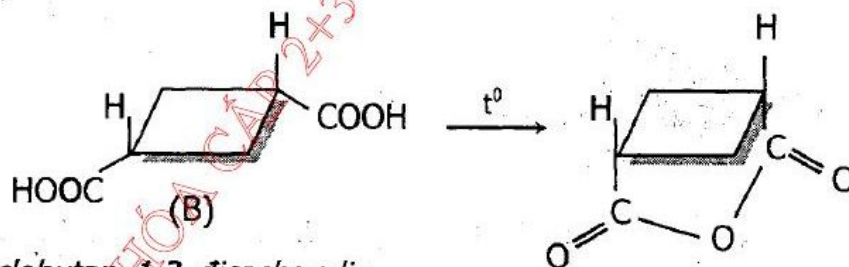


33. Vì A dễ dàng mất nước tạo anhiđrit nên A là:



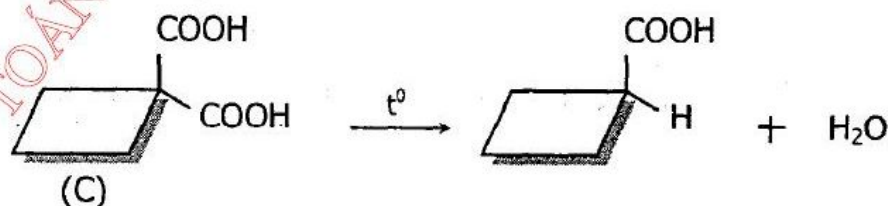
axit *cis*-xiclobutan-1,2-đicacboxylic

• B tạo anhiđrit khi đun nóng nên B là:



Axit *cis*-xiclobutan-1,3-đicacboxylic

• Khi đun nóng C bị tách loại CO_2 nên C là:

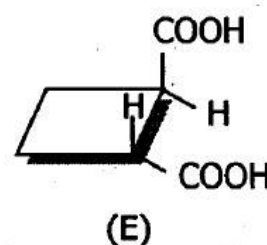
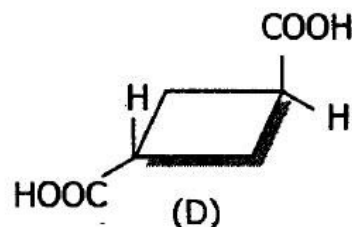


axit xiclobutan-1,1-đicacboxylic

(Khi có nhóm hút electron liên kết với nhóm $-\text{COOH}$ thì hợp chất dễ bị đecacboxyl hóa – tách loại CO_2).

Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

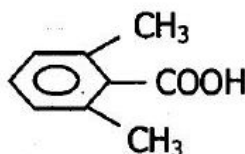
- D, E không có các tính chất trên nên là:



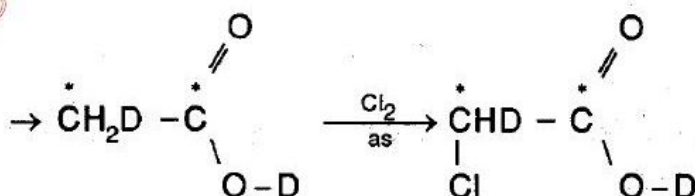
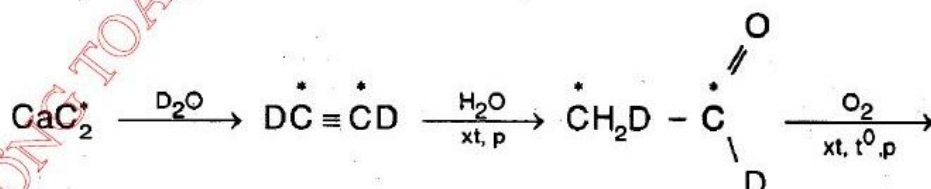
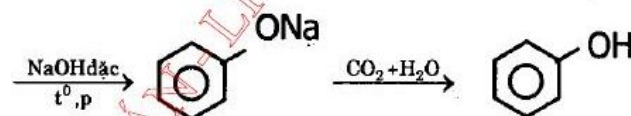
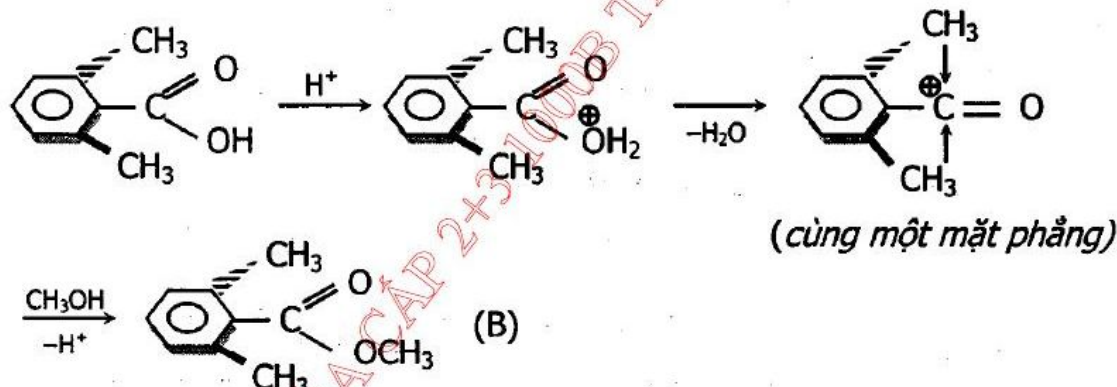
axit *trans*-xiclobutan-1,3-đicacboxylic axit *trans*-xiclobutan-1,2-đicacboxylic

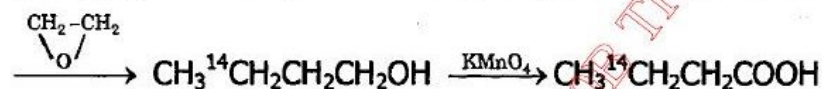
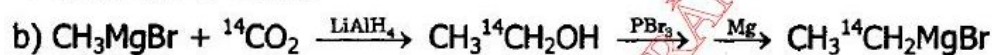
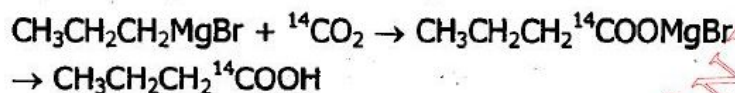
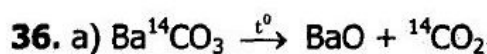
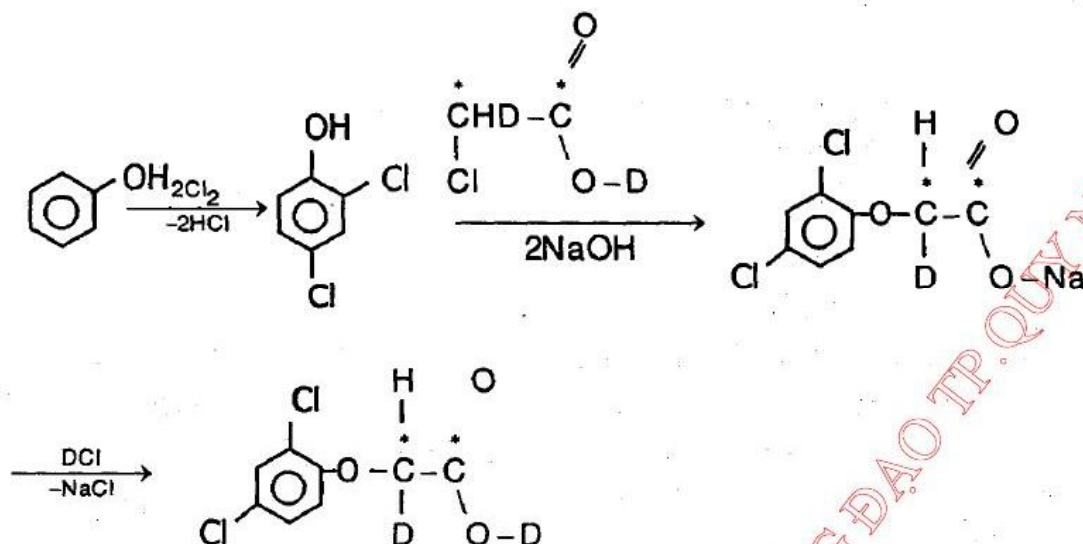
34. a) Phản ứng với NaHCO_3 giải phóng CO_2 nên A chứa nhóm $-\text{COOH}$.

A không làm mất màu dung dịch nước brom nên A chứa vòng benzen. A là axit mà không phản ứng este hóa với CH_3OH nên A phải chịu ảnh hưởng không gian khá lớn ở nhóm $-\text{COOH}$. Suy ra A là:



b) Sự tạo thành B:





37. a) + Vì số H gấp đôi số C nên cả A và B đều có dạng: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_x$. Mặt khác A, B pư với Na đều cho lượng hydro như nhau nên A, B có cùng số nhóm $-\text{OH}$.

+ Ta thấy A, B đều có 1 liên kết π trong phân tử nên 1 mol A hoặc B chỉ pư được với 1 mol hydro theo giả thiết, suy ra khi 1 mol A hoặc B pư với Na chỉ cho 0,5 mol hydro

$\rightarrow$ cả A, B chỉ có 1 nhóm $-\text{OH}$. Vậy A, B có CTPT phù hợp với một các trường hợp sau:

* TH1: A là $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$ ($n \geq 3$) (a mol); B là $\text{HO}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{CHO}$ (b mol)

* TH2: A là $\text{HO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CHO}$ (a mol); B là $\text{HO}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{CHO}$ (b mol)

+ Ứng với trường hợp 1 ta có hệ:

$$\begin{cases} a(16 + 14n) + b(14m + 46) = 33,8 \\ 0,5a + 0,5b = \frac{5,6}{22,4} \\ 2b = \frac{13,44}{22,4} \end{cases}$$

$\rightarrow a = 0,2; b = 0,3 \text{ và } 2n + 3m = 12$

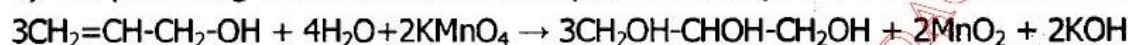
$\rightarrow n = 3 \text{ và } m = 2 \text{ thỏa mãn}$

$$\begin{cases} a(46 + 14n) + b(14m + 46) = 33,8 \\ 0,5a + 0,5b = \frac{5,6}{22,4} \\ 2a + 2b = \frac{13,44}{22,4} \end{cases}$$

→ $a + b = 0,5$ và $a + b = 0,3 \rightarrow$ loai.

+ Vậy A là: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ và B là $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$

b) Để phản ứng với thuốc tím mà sản phẩm thu được ancol đa chức là chất A:



mol: 0,2 0,4/3

→ thể tích dd $\text{KMnO}_4 = 1,33 \text{ lít.}$

38. a) Gọi công thức của A là $C_nH_{2n'+2-a}(COOH)_a$, ta có $n = n' + a$.

Phản ứng trung hoà:



$$n_{\text{NaOH}} = \frac{16,1 + 25,20}{100,40} = 0,1 \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow \text{Tỉ lệ: } \frac{5,2}{M_A} = \frac{0,1}{a} \text{ hay } \frac{5,2}{14n' + 2 + 44a} = \frac{0,1}{a}$$

$$\Rightarrow 7n' = 4a - 1$$

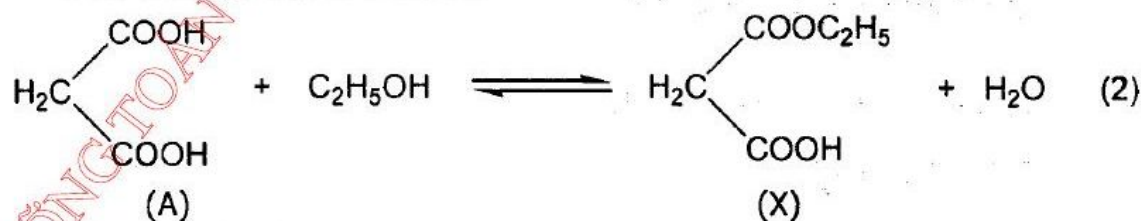
$$\rightarrow n = n' + a = \frac{4a - 1}{7} + a \text{ hay } 7n = 11a - 1 (*)$$

b) Khi $n = a + 1$ và kết hợp với (*) ta có $a = 2, n = 3$.

Công thức của A là $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ (axit propandioic).

$$c) n_A = \frac{10,4}{104} = 0,1 \text{ (mol)} ; n_{C_2H_5OH} = \frac{6,9}{46} = 0,15 \text{ (mol)}$$

* TH1: Nếu tao este 1 lần este:



Theo ptpư (2) ta có $n_A : n_{C_2H_5OH} = 1 : 1$

Mà theo đầu bài $n_A : n_{\text{NaOH}} = 0,1 : 0,15$

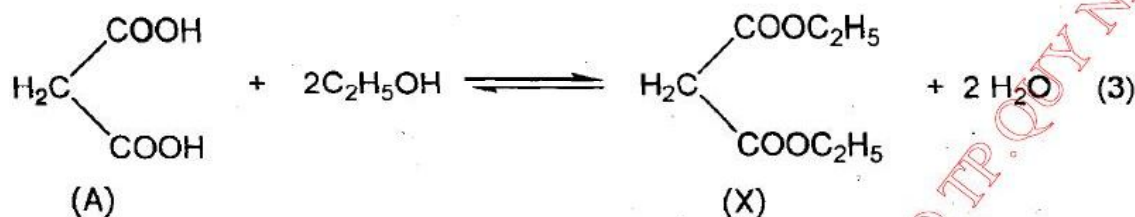
Vậy phải tính hiệu suất theo A:

$$n_x = \frac{10,56}{132} = 0,08 \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow n_{\text{Apu}} = 0,08$$

$$\rightarrow h = \frac{0,08}{0,1} \cdot 100 = 80\%$$

*TH2: X là este 2 lần este:



Theo ptpư (3) ta có $n_A : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 : 2$

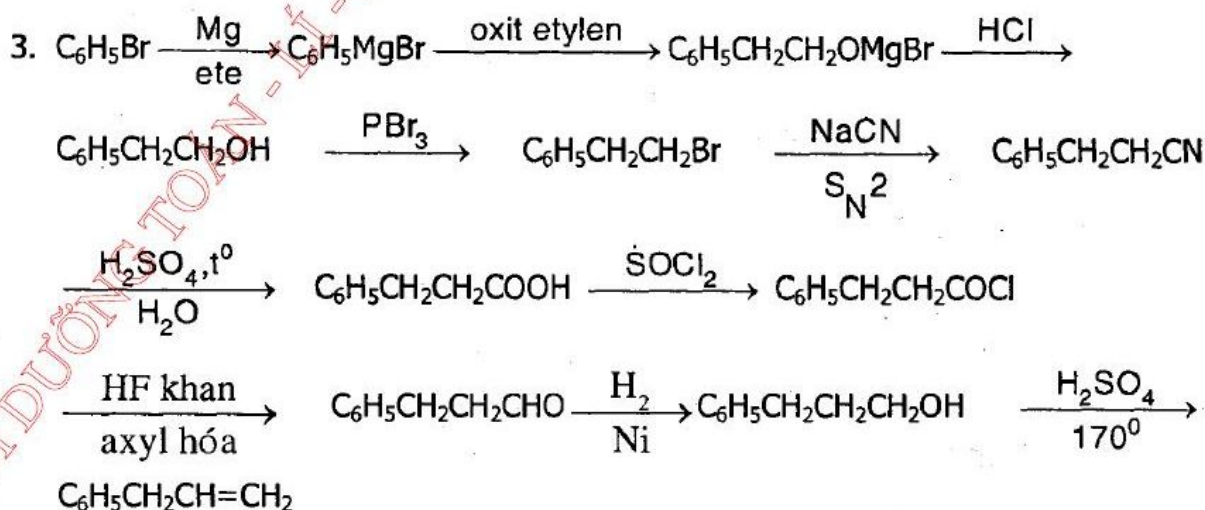
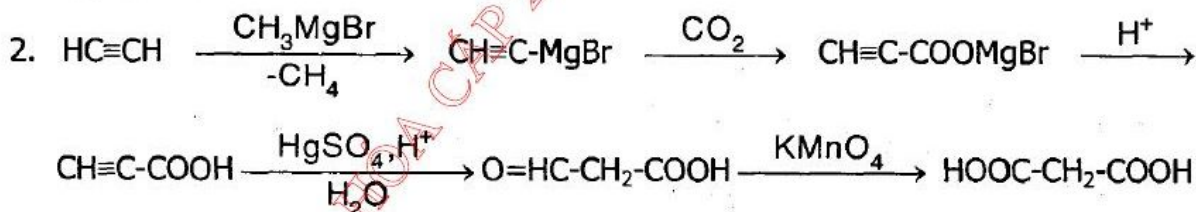
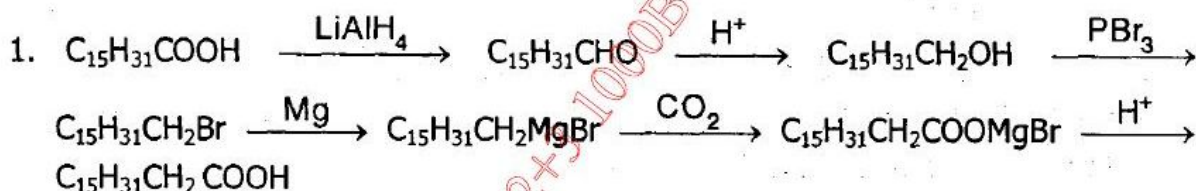
mà theo đề bài $n_A : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 : 1,5$

Vậy phải tính hiệu suất phản ứng theo $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{pu}}} = 2 \cdot n_X = 2 \cdot \frac{10,56}{160} = 0,132 \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow h' = \frac{0,132}{0,15} \cdot 100 = 88\%$$

39.



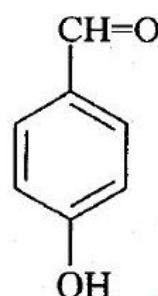
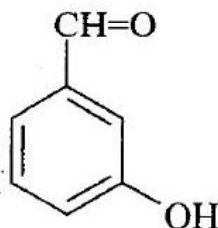
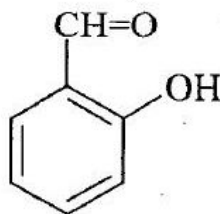
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

40. $M_B = 5,447.22,4 = 122 \text{ (g)} \Rightarrow$ CTPT của A, B: $C_7H_6O_2$

$A + Na \longrightarrow H_2 \Rightarrow$ A có nhóm -OH.

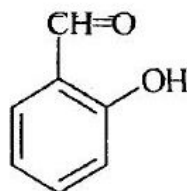
$A + AgNO_3 \xrightarrow{NH_3} Ag \Rightarrow$ A có nhóm -CH=O

a) CTCT của A:



$B + Na_2CO_3 \longrightarrow CO_2 \Rightarrow$ B là axit: C_6H_5COOH

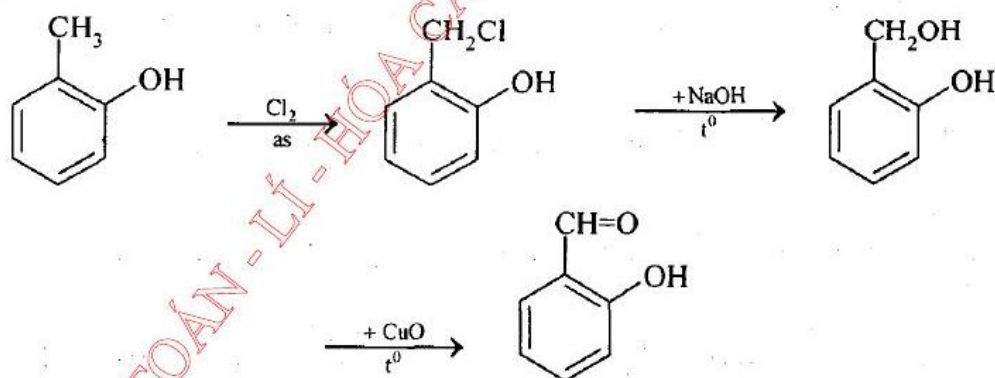
A_1 là:



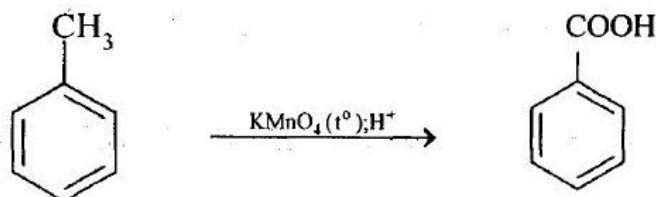
Vì A_1 có liên kết hydro nội phân tử làm giảm nhiệt độ sôi.

(tính axit của B mạnh hơn axit CH_3-COOH vì nhóm $-C_6H_5$ là nhóm hút electron).

c) Sơ đồ phản ứng từ σ -crezol thành A_1 :

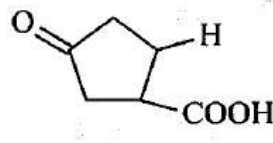


Từ toluen $\longrightarrow$ B:



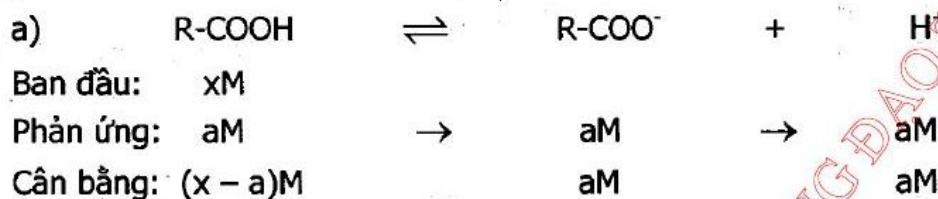
41.

- $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHO}$, NaBH_4 hay $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$, LiAlH_4 .
- $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$, NaBH_4 hay LiAlH_4



- NaBH_4 .

42.



$$\text{Ta có: } K_a = \frac{[\text{R-COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{R-COOH}]} = \frac{a^2}{x-a}$$

$$\Rightarrow x = \frac{a^2}{K_a} + a \quad (1)$$

$$\text{Mà } a = [\text{H}^+] = 10^{-2,536} = 2,9107 \cdot 10^{-3} (\text{M})$$

Khi pha loãng dung dịch n lần ta có:

$$\frac{x}{n} = \frac{b^2}{K_a} + b \quad (2)$$

$$\text{Với } n = 2 \Rightarrow b = [\text{H}^+] = 10^{-2,692} = 2,03236 \cdot 10^{-3} (\text{M})$$

$$K_a = \frac{a^2 - nb^2}{nb - a} = \frac{(2,9107 \cdot 10^{-3})^2 - 2(2,03236 \cdot 10^{-3})^2}{2(2,03236 \cdot 10^{-3}) - 2,9107 \cdot 10^{-3}} = 1,83 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{b) Từ (1) } \Rightarrow x = \frac{a^2}{K_a} + a = \frac{2,9107 \cdot 10^{-3}}{1,83 \cdot 10^{-4}} + 2,9107 \cdot 10^{-3} = 0,0492 (\text{M})$$

$$\text{c) } m = V \cdot d = 1000 \times 1 = 1000 (\text{gam})$$

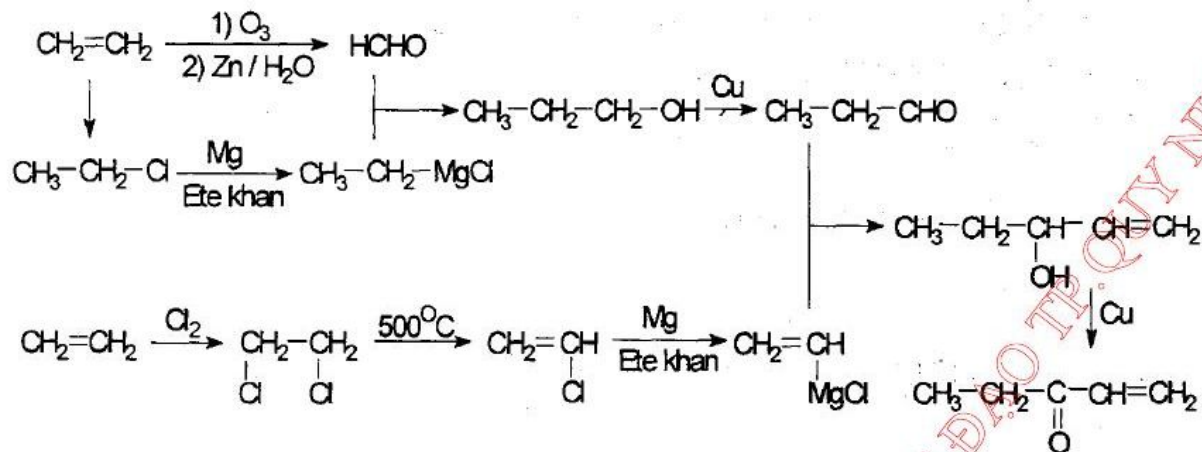
$$m_{\text{axit}} = \frac{1000 \times 0,2263}{100} = 2,263 (\text{gam})$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{2,263}{0,0492} = 45,99 \approx 46 \text{ dvC}$$

Vậy CTPT của axit là: HCOOH (axit fomic).

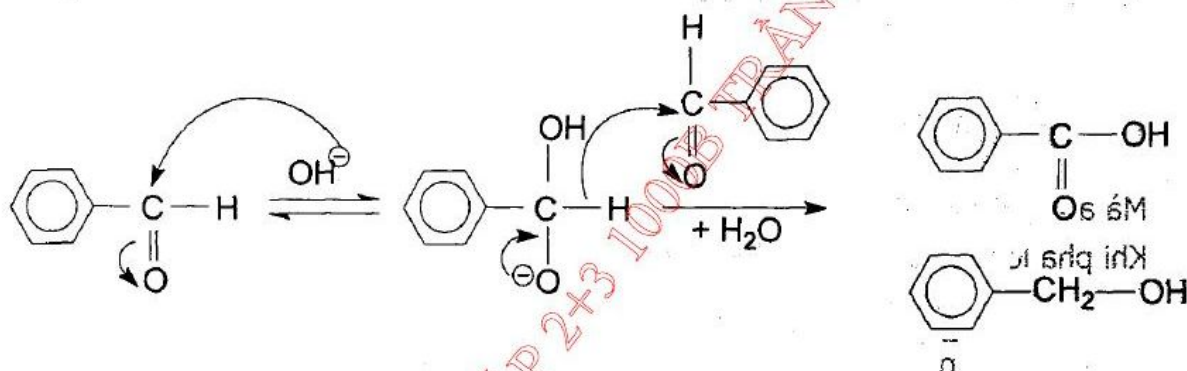
Bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11 – Cao Cự Giác

43.

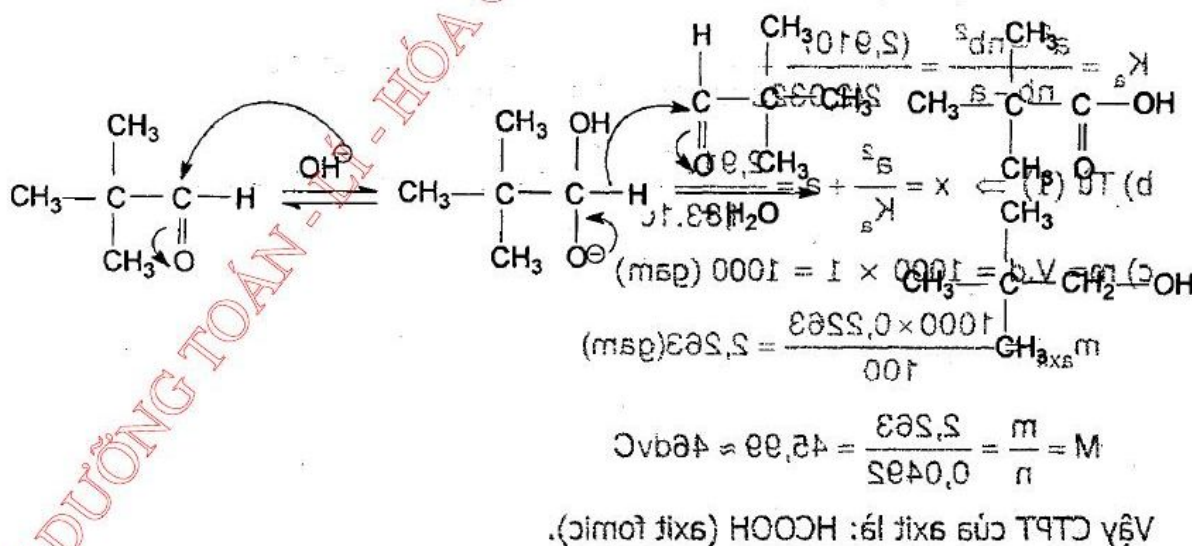


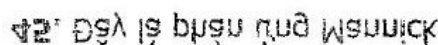
44. Đây là loại phản ứng Cannizzaro, vì các anđehit không có H ở vị trí α.

a)



b)

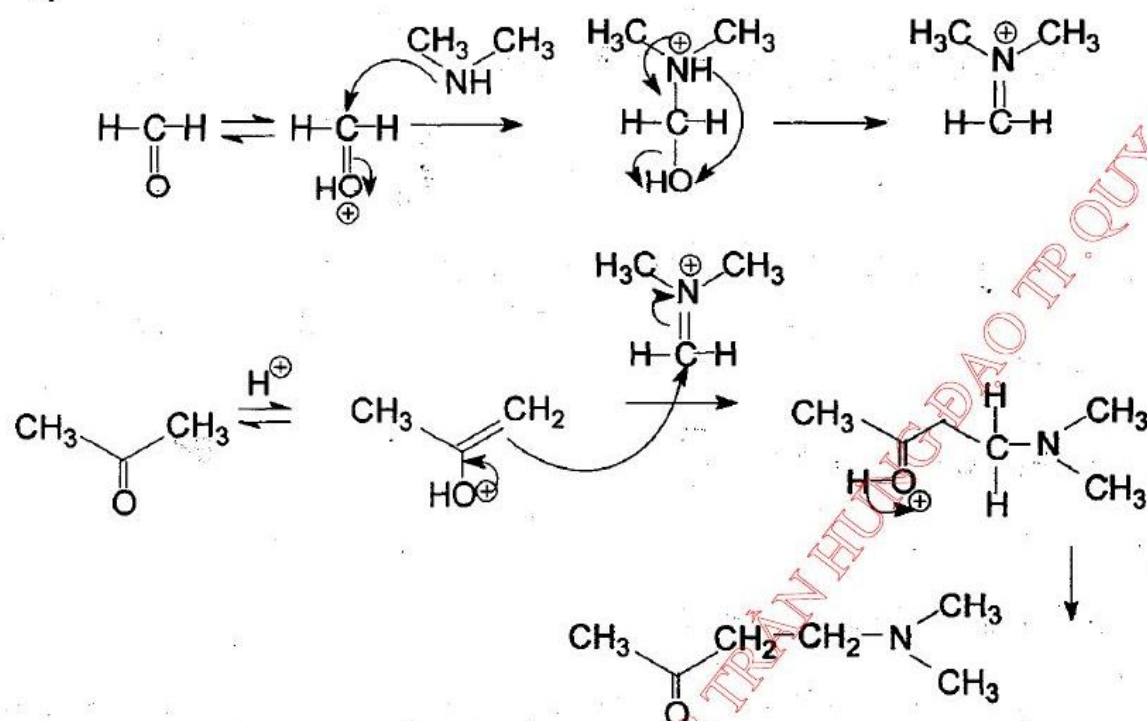




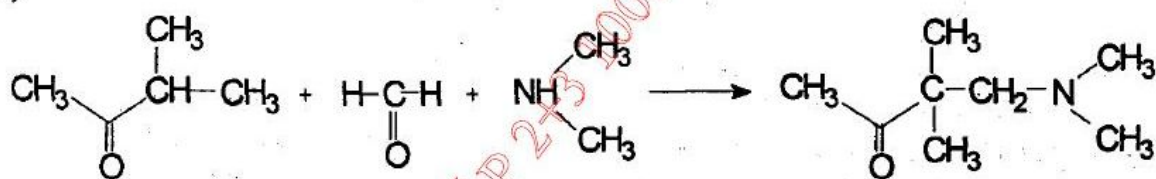
(c) **Dun trong dung dịch bazơ:**

45. Đây là phản ứng Mannick

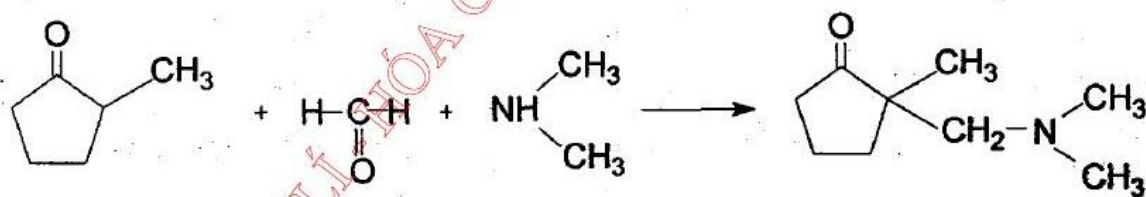
a)



b)



c)



Mục lục

Chuyên đề 1. Dung dịch điện li	3
Chuyên đề 2. Nhóm nitơ	80
Chuyên đề 3. Nhóm cacbon	126
Chuyên đề 4. Đại cương hóa hữu cơ	161
Chuyên đề 5. Hidrocacbon no.....	247
Chuyên đề 6. Hidrocacbon không no.....	283
Chuyên đề 7. Hidrocacbon thơm.....	334
Chuyên đề 8. Dẫn xuất halogen – Ancol – Phenol.....	369
Chuyên đề 9. Andehit – Xeton – Axit cacboxylic.....	427

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

16 Hàng Chuối – Hai Bà Trưng – Hà Nội

Điện thoại : Biên tập – Chế bản: (04) 39714896;

Hành chính: (04) 39714899; Tổng biên tập: (04) 39714897

Fax: (04) 39714899

E

08.....**Chịu trách nhiệm xuất bản**ĐS1.....**Giám đốc - Tổng biên tập : TS. PHẠM THỊ TRÂM**

Ià1.....

TAS **Biên tập : VIỆT HẰNG**E **Chế bản : CÔNG TY KHANG VIỆT****Trình bày bìa : CÔNG TY KHANG VIỆT****Tổng phát hành và đối tác liên kết xuất bản:****CÔNG TY TNHH MTV
DỊCH VỤ VĂN HÓA KHANG VIỆT**

Địa chỉ: 71 Đinh Tiên Hoàng - P. Đa Kao - Q.1 - TP. HCM

Điện thoại: 08. 39115694 - 39105797 - 39111969 - 39111968

Fax: 08. 3911 0880

Email: khangvietbookstore@yahoo.com.vn

Website: www.nhasachkhangviet.vn**SÁCH LIÊN KẾT****BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC 11**

Mã số: 1L-527ĐH2013

Mã số ISBN: 978-604-934-845-7

In 2.000 cuốn, khổ 16x24 cm

Tại: **CÔNG TY TNHH In ấn Mai Thịnh Đức**

Địa chỉ: 71 Kha Vạn Cân, P. Hiệp Bình Chánh, Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh

Số xuất bản: 2001 – 2013/CXB/04 – 281/ĐHQGHN ngày 27/12/2013.

Quyết định xuất bản số: 538LK-TN/QĐ-NXBĐHQGHN, cấp ngày 30/12/2013

In xong và nộp lưu chiểu quý I năm 2014